Nicht f. d. Austausch

Zur Frage der Assimilation von Formaldehyd durch die grüne Pflanze

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Gertrud Paechnatz
aus Berlin

Mit 4 Abbildungen im Text

Jena
Verlag von Gustav Fischer
1937

N 72

Zur Frage der Assimilation von Formaldehyd durch die grüne Pflanze

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Gertrud Paechnatz
aus Berlin

Mit 4 Abbildungen im Text

Jena
Verlag von Gustav Fischer
1937

Referenten: Prof. Dr. Kurt Noack
Prof. Dr. L. Diels

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 1937
Tag der Promotion: 20. November 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Botanik“, 32. Band, Heft 4
Herausgegeben von Prof. Dr. Kurt Noack, Prof. Dr. Friedrich Oehlkers
u. Geh. Hofrat Prof. Dr. Friedrich Oltmanns
Verlag von Gustav Fischer in Jena

Einleitung.

Die Untersuchungen, die zur Stütze der von Baeyer aufgestellten Theorie der Aldolkondensation bei der Photosynthese unternommen wurden, zerfallen in zwei Gruppen.

Einmal wurde versucht, Formaldehyd in grünen Pflanzen als Assimilationsprodukt nachzuweisen. Hierher gehören u. a. die Arbeiten von Curtius und Franzen (1912), Klein und Werner (1926), ferner von Sommer und Bishop (1932). Beachtung verdient heute nur noch die Arbeit der letztgenannten Autoren, die auf physikalisch-optischem Wege mit Hilfe des Allison-Apparates in der einzelligen Grünalge Chlorella Formaldehyd nachgewiesen haben wollen. Jedoch wäre auch hier eine Nachuntersuchung mit der Methodik der Verff. erwünscht, da, um dies hier vorwegzunehmen, auf dem in der vorliegenden Arbeit beschrittenen Wege eine Formaldehydassimilation bei Chlorella nicht festgestellt werden konnte. Im übrigen haben Willstätter und Stoll (1918) darauf hingewiesen, daß mit dem Nachweis des Formaldehyds in der Pflanze die Baeyersche Theorie noch nicht bewiesen ist, da der etwa gefundene Formaldehyd auch aus organischen Stoffen der Pflanze stammen kann.

Zum anderen bemühten sich zahlreiche Autoren, grüne Pflanzen mit Formaldehyd zu ernähren und auf diesem Wege die Bedeutung des Formaldehyds als Assimilations-Zwischenprodukt zu

erweisen. Versuche, bei denen ein scheinbarer Erfolg mit Formaldehydernährung bei währender Belichtung erzielt wurde [Grafe und Vieser (1909), Baker (1913)], sind von vornherein ohne Bedeutung, da die photochemische Arbeit bei Erreichung der Formaldehydstufe ihr Ende gefunden hat und eine etwa gefundene Trockengewichtszunahme nach Willstätter und Stoll auf Assimilation eines aus dem gebotenen Formaldehyd entstandenen Photooxydationsproduktes beruhen kann. Da aber auch den scheinbar positiven Befunden bei Formaldehydernährung im Dunkeln Bedenken in verschiedener Richtung gegenüberstehen, bezweckt die vorliegende Arbeit eine Untersuchung der Verhältnisse auf breiterer Unterlage, als sie bei den früheren Autoren gegeben war.

Treboux (1903) bot Spirogyra und Helodea Formaldehyd in verdünnter Lösung (0,0005 und 0,001%) sowohl im Dunkeln, als auch im Licht und konnte keine Stärkezunahme (mikroskopischer Nachweis) feststellen. Dagegen fand er für Helodea eine Giftwirkung des Formaldehyds schon bei einer Konzentration von 0,005%.

Bokorny (1911) stellte ebenfalls eine starke Giftwirkung des Formaldehyds fest, glaubt aber, eine Stärkezunahme (mikroskopischer Nachweis) bei Behandlung von Spirogyra mit stark verdünnten Formaldehydlösungen im Licht und auch im Dunkeln gefunden zu haben.

Jakoby (1920) bot den Blättern von Tropaeolum majus gasförmigen Formaldehyd im Dunkeln. Die Formaldehydpflanzen behielten ihre Farbe besser als Kontrollpflanzen ohne Formaldehyd und vermehrten auch ihr Trockengewicht, verglichen mit den Kontrollpflanzen. Eine Bestimmung des Anfangstrockengewichts fehlt.

Sabalitschka (1922—1928) bot Helodea canadensis in der Nährlösung Formaldehyd sowohl im Licht als auch im Dunkeln und fand bei allen Versuchen einen höheren Kohlenhydratgehalt als bei den Kontrollpflanzen, die ohne Formaldehyd im Versuch gehalten wurden. Bei einigen Versuchen war der Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen auch höher (0,5—2%) als der Anfangsgehalt der Pflanzen. Die Kondensation des Formaldehyds zu Kohlenhydraten wurde nur aus der

Steigerung des Kohlenhydratgehalts geschlossen; der genaue Formaldehydgehalt der Lösung und seine evtl. Abnahme wurde nicht bestimmt.

Versuche in gleicher Richtung führten Bodnár und Mitarbeiter (1927, 1929) aus. Zu frischen Tropaeolum-Blättern, zu Blattbrei und bei 35—40° getrocknetem Blattpulver wurde Formaldehyd gegeben (bei frischen Blättern gasförmig, bei Brei und Pulver als 0,7proz. Lösung) und dabei eine Kohlenhydratanreicherung gefunden. Da auch bei getrocknetem Blattpulver eine Kohlenhydratvermehrung gefunden wurde, schloß Bodnár auf enzymatische Kondensation des Formaldehyds. Eine Bestimmung des Formaldehydgehalts der Lösung wurde auch von Bodnár nicht ausgeführt.

Godnew und Korschenewski (1930) bestimmten den Gesamtgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff vor und nach Formaldehydfütterung (Dampf einer 4proz. Lösung) und fanden eine Kohlenstoffvermehrung nach Formaldehydfütterung von etwa 1½%. Die Atmungshemmung durch Formaldehyd wurde bei jedem Versuch bestimmt (Messen der CO_2-Ausscheidung). Eine Bestimmung des Formaldehydgehalts vor und nach dem Versuch wurde nicht ausgeführt. Die Befunde beziehen sich auf Versuche mit Tropaeolum, Pelargonium, Tilia und Urtica; dabei geben die Verff. an, daß sie bei anderen Pflanzen (Quercus, Acer, Corylus) eine Formaldehydassimilation noch nicht feststellen konnten.

II. Methoden.

Versuchspflanzen waren Chlorella vulgaris f. pyr., Helodea canadensis und Tropaeolum majus.

Helodea wurde in Betonbecken, die mit Erde versehen und mit Regenwasser gefüllt waren, im Freien herangezogen. Zu den Versuchen wurden nur die oberen Sproßteile (10 cm) benutzt. Als Versuchslösung diente eine 0,01proz. Sachssche Nährlösung.

Die Chlorellen wurden in sterilisierten Nährlösungen mit künstlicher Belichtung (3000 Lux) herangezogen. Als Kulturgefäße dienten Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, die mit Kautschukstopfen geschlossen wurden. Die Nährlösung enthielt auf 1 l

destillierten Wasser 10 ccm einer normalen KNO_3-Lösung, 10 ccm einer normalen $Ca(NO_3)_2$-Lösung, 8 ccm einer normalen $MgSO_4$-Lösung, 8 ccm einer normalen NaH_2PO_4-Lösung, eine Spur $MnCl_2$ und eine Spur $FeCl_3$. Die Kulturen wurden ständig von einem keimfrei gemachten Sauerstoff- und Kohlendioxydstrom durchströmt, wodurch auch das Absetzen der Chlorellen verhindert wurde. Die Anzuchtdauer betrug im Durchschnitt 10 Tage. Danach wurden die Chlorellen von der Kulturlösung abzentrifugiert, mehrfach mit verdünnter Nährlösung gespült und schließlich mit formaldehydhaltiger frischer Nährlösung versetzt.

Tropaeolum majus wurde im Freien gezogen. Zu den Versuchen wurden möglichst gleichartig entwickelte, jüngere Blätter im besten Zustand ausgewählt.

Den Versuchspflanzen wurde eine Formaldehydlösung von niedriger Konzentration im Dunkeln geboten, die durch Auflösung von festem Paraformaldehyd hergestellt wurde.

Da von anderen Autoren durch Formaldehydernährung eine Kohlenhydratanreicherung in den Pflanzen erzielt wurde, müßte ein entsprechender Verbrauch des Formaldehyds in der Nährlösung festzustellen sein. Es wurde deshalb bei allen Versuchen der Anfangs- und Endgehalt der Lösung an Formaldehyd in den einzelnen, mit Pflanzen beschickten Kolben bestimmt. Gleichzeitig wurde zur Kontrolle auch jeweils der Formaldehydgehalt einer Nährlösung ohne Pflanzen am Anfang und am Schluß der Versuche bestimmt. Die Formaldehydbestimmung fand bei Versuchen mit Helodea an je 40 ccm der Nährlösung aus den einzelnen Kolben statt. Bei Versuchen mit Chlorella wurde ein Teil der Zellsuspension am Anfang und am Schluß der Versuche zentrifugiert und der Formaldehyd in der überstehenden Flüssigkeit bestimmt.

1. Quantitative Formaldehydbestimmung:

Da infolge der Giftigkeit des Formaldehyds den Pflanzen nur geringe Konzentrationen geboten werden konnten, war ein Halbmikrobestimmungsverfahren auszuarbeiten. Es wurde die jodometrische Methode von Romijn für die Bestimmung kleinerer Formaldehydmengen unter Verwendung von Titrationslösungen geringerer Konzentration zugrunde gelegt.

Prinzip der Methode: Formaldehyd wird in alkalischer Lösung von einer bestimmten überschüssigen Menge Jod in etwa 15 Min. bei Zimmertemperatur quantitativ zu Ameisensäure oxydiert. Der Überschuß des Jods wird mit Natriumthiosulfat nach Ansäuern mit HCl zurücktitriert. Indikator: Stärkelösung. Bei Verwendung von 20 ccm n/40 Jod, n/40 Thiosulfat, n/1 HCl und n/1 NaOH können noch 0,2 mg Formaldehyd in 10 ccm Lösung mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

2. Qualitative Formaldehydbestimmung:

Bei einigen Versuchen wurde mit ganz geringen Formaldehydmengen gearbeitet, die nicht mehr genau titriert werden konnten. Um auch hier vergleichsweise feststellen zu können, ob eine Abnahme in den mit Pflanzen beschickten Kolben erfolgt, wurden Teile der Lösungen mit fuchsinschwefliger Säure und Salzsäure versetzt und die auftretenden Farbtönungen verglichen [Methode nach Grosse-Bohle (1907) und Fincke (1913)].

3. Kohlenhydratbestimmung:

Da der Kohlenhydratgehalt der Versuchspflanzen, abgesehen von Cellulose, zum größten Teil aus Stärke besteht und nur zu einem sehr geringen Teil aus löslichen Zuckern, wurden letztere zusammen mit der zuvor hydrolysierten Stärke bestimmt. Nach einer nachgeprüften Angabe von Denny (1934) wird Glukose beim Erhitzen mit der zur Stärkehydrolyse verwandten Salzsäuremenge nicht zerstört.

1. Das bei 98° getrocknete und gewogene Material wird im Mörser unter Zusatz von Quarzsand sehr fein zerrieben, mit destilliertem Wasser und etwas $CaCO_3$ (zur Neutralisierung pflanzlicher Säuren) versetzt und 2 Std. bei 2 Atm. im Autoklaven gehalten: die Stärke wird dabei verkleistert und verflüssigt.

2. Filtration noch heiß durch einen Porzellantrichter mit Asbestschicht und gründliches Waschen mit kochendem Wasser: Das Filtrat enthält alle Stärke (Nachprüfung des Rückstands mit Jod nach Alkoholbehandlung) und die Zucker.

3. Das Filtrat wird mit Salzsäure so versetzt, daß eine 2proz. HCl-Lösung entsteht. Im kochenden Wasserbad wird die verkleisterte Stärke in 2 Std. quantitativ zu Glukose hydrolysiert.

4. Reinigung des Extrakts mit 100 mg trockener, zuvor erwärmter Tierkohle (Merck).

5. Neutralisierung des Extrakts mit NaOH, Auffüllen auf 100 ccm.

6. Der Zuckergehalt des Extrakts wird nach der jodometrischen Methode von Lehmann und Schoorl bestimmt:

Die neutrale Zuckerlösung wird mit einem Überschuß Fehlingscher Lösung 2 Min. gekocht. Der nicht reduzierte Kupferanteil wird nach Zugabe von Kaliumjodid und Schwefelsäure mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Daneben wird eine Bestimmung des Kupfergehalts der Fehlingschen Lösung ausgeführt. Die Differenz der Kupferwerte wird nach einer empirischen Tabelle auf Glukose umgerechnet.

Bei einigen Versuchen mußte in die Kulturlösung abgegebener Zucker neben Formaldehyd bestimmt werden. Da der Formaldehyd die Fehlingsche Lösung ebenfalls reduziert, wurde in diesen Fällen eine abgeänderte Kupfer-Karbonatlösung nach Ost verwandt. Diese wird nach einer hier nachgeprüften Angabe von Bodnár von Formaldehyd nicht reduziert. Zu der zuckerhaltigen Kulturlösung wurden 20 ccm Ost sche Lösung gegeben und die Lösung 6 Min. im Sieden gehalten. Der nicht reduzierte Kupferanteil wurde nach der Methode von Lehmann-Schoorl bestimmt. Außerdem wurde auf gleiche Weise der Gesamtkupfergehalt der Ost schen Lösung bestimmt. Die Differenz der Kupferwerte ergibt nach einer empirischen Tabelle von Ost den Glukosegehalt der Versuchslösung.

III. Die Giftwirkung des Formaldehyds auf Helodea und Chlorella.

Die Assimilationstheorie von Baeyer hat zur Voraussetzung, daß der Formaldehyd nur als rasch verschwindendes Zwischenprodukt auftritt, da Formaldehyd ein starkes Pflanzengift ist, wie schon Treboux und Bokorny nachwiesen; Konzentrationen von 0,005 und 0,001% erwiesen sich für Helodea und Spirogyra noch schädlich. Trotzdem wurden bei den neueren Ernährungsversuchen mit Formaldehyd immer recht hohe Konzentrationen bei langen Versuchszeiten an-

gewandt. Für Versuche mit Landpflanzen (Tropaeolum, Phaseolus), denen gasförmiger Formaldehyd geboten wurde, wurde die Luft durch 2—4proz. Formaldehydlösung geleitet. Im Falle der Sättigung enthält sie bei 18° C im Liter 0,7—1,4 mg Formaldehyd [vgl. Willstätter und Stoll (1918)].

Sabalitschka betont, daß bei Vorschaltung einer 4proz. Formaldehydlösung schon Schädigung der Pflanzen eintritt, also bei einer Menge von 0,14 mg im Liter Gasgemisch, wie sich errechnen läßt. Trotzdem wird von weitgehender Unempfindlichkeit der Pflanzen gegenüber Formaldehyd gesprochen. Bei Versuchen mit Wasserpflanzen (Helodea), denen der Formaldehyd in der Nährlösung geboten wurde, gibt Sabalitschka eine Optimalkonzentration von 0,024% an. Bei dieser Konzentration wurde die höchste Kohlenhydratanreicherung erzielt; auch sollen die Pflanzen in diesen Konzentrationen nach 14 Tagen noch leben. Sabalitschka gibt nicht an, ob er nach dieser langen Versuchszeit mit so hohen Konzentrationen den Lebenszustand der Pflanzen genauer untersucht hat. In den Versuchsprotokollen wird nur das Aussehen (gut, ziemlich gut, schlaff) beschrieben. In besonderen Versuchen wurde die Wirkung des Formaldehyds auf Katalase, Atmungs- und Assimilationsfermente von Helodea durch Bestimmung der Gasausscheidung (Trichtermethode) ermittelt. Sabalitschka fand bei einer Formaldehydkonzentration von 0,024% noch keine Hemmung, die aber bei 0,032% stark war. Bodnár bestimmte die Atmungshemmung im Dampf einer 4proz. Formaldehydlösung bei Tropaeolumblättern durch Messung des von Formaldehyd- und Kontrollblättern ausgeschiedenen Kohlendioxyds. Die Hemmung betrug 50%. Godnew und Korschenewski bestimmten bei jedem Versuch die Atmungshemmung durch Messung des ausgeschiedenen Kohlendioxyds und kamen zu ähnlichen Werten.

In der vorliegenden Arbeit zeigte es sich schon bei den ersten orientierenden Versuchen an Helodea mit Formaldehyd in der von Sabalitschka angegebenen optimalen Konzentration von 0,024%, daß die Helodeasprosse nach eintägiger Versuchsdauer tot waren, d. h. sich weder mit Rohrzucker, noch mit Kaliumnitratlösung plasmolysieren ließen. Es war deshalb zu-

nächst zu prüfen, welche Formaldehydkonzentrationen von den Pflanzen vertragen werden und wie lange.

A. Versuchspflanze: Helodea canadensis.

1. *Qualitative Versuche*: Die Giftwirkung des Formaldehyds wurde an der Plasmolysierbarkeit ermittelt. Gut gesäuberte Helodeasprosse wurden in formaldehydhaltige Nährlösung verschiedener Konzentration und zur Kontrolle in Nährlösung ohne Formaldehyd gegeben und ins Dunkle gestellt. Als Versuchsgefäße dienten Pulverschliff-Flaschen; die Lösungen wurden täglich erneuert. Zur Plasmolysebestimmung mit Rohrzucker- und daneben auch mit Kaliumnitratlösung (20 Min. Einwirkung) wurden täglich einige Blätter entnommen. Das Ergebnis eines Versuches zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Plasmolysierbarkeit von Helodeablattzellen nach Verweilen in Formaldehydlösungen.

Formaldehydkonzentration in Prozent	Plasmolysierte Zellen in Prozenten nach			
	24 Std.	48 Std.	72 Std.	96 Std.
0,0000	100	100	100	100
0,0001	100	95	95	95
0,0002	100	95	95	95
0,0004	100	95	95	95
0,001	90	70	50	30
0,002	70	50	0	0
0,003	70	30	0	0
0,006	50	10	0	0
0,008	30	0	0	0
0,012	30	0	0	0
0,024	0	0	0	0

Es ergibt sich also (Tab. 1), daß der Formaldehyd in der von Sabalitschka angegebenen Optimalkonzentration von 0,024% die Helodeasprosse nach eintägiger Versuchsdauer abgetötet hat. Sabalitschka hat jedoch mit 11tägiger Versuchsdauer gearbeitet und bezeichnet danach das Aussehen der Pflanzen mit »ziemlich gut«. Da das Chlorophyll von Formaldehyd nicht sichtbar geschädigt wird, ist Sabalitschka vermutlich durch das frische Aussehen der Pflanzen getäuscht worden. In dem obigen Versuch hob selbst eine Konzentration von 0,001% die Plasmolysierbarkeit nach 5—6 Tagen auf. Auch bei noch geringeren Konzentrationen war eine Schädigung der

Pflanzen festzustellen: die Chloroplasten lagen unregelmäßig zusammengeballt in den Zellen, während sie bei ungeschädigten Pflanzen regelmäßig in den Zellen verteilt sind. Die Plasmaströmung war sistiert bei Konzentrationen bis herab zu 0,0004%. Bei noch niedrigerem Formaldehydgehalt war die Plasmaströmung dagegen verstärkt gegenüber Pflanzen ohne Formaldehyd, was wohl auf Reizwirkung des Formaldehyds beruht.

2. *Quantitative Versuche*: Bestimmung von Atmung und Assimilation von Helodeablättern in Formaldehydlösung mit der manometrischen Methode nach Warburg.

Es wurden je 200 Helodeablätter, die vorsichtig etwa 15 Std. vor dem Versuch von den Sprossen abgelöst worden waren, in die Rezipienten mit Nährlösung ohne Formaldehyd gegeben und nach Kohlendioxydeinleitung ihre Atmung bzw. Assimilation bestimmt. Nach Zugabe verschiedener Formaldehydmengen wurde die Atmung und Assimilation wieder gemessen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2 in einem Beispiel. Die Zahlen geben jeweils das bei der Atmung bzw. Assimilation abgegebene Gas in Kubikmillimeter pro Stunde an.

Tabelle 2. Manometrische Bestimmung des Gaswechsels von Helodeablättern in formaldehydhaltiger Nährlösung.

CH_2O-Konzentration in Proz.	Assimilation in cmm/Std. CO_2					Atmung in cmm/Std. CO_2		
	vor CH_2O-Zusatz Vers.-Zeit 1 Std.	nach CH_2O-Zusatz zu Beginn des Versuchs Vers.-Zeit 1 Std.	Assimilationsabfall in Proz.	nach 9 Std. CH_2O-Einwirkg. im Dunkeln Vers.-Zeit 1 Std.	Assimilationsabfall in Proz.	vor CH_2O-Zusatz Vers.-Zeit 6 Std.	nach CH_2O-Zusatz Vers.-Zeit 9 Std.	Atmungsabfall in Proz.
0,000	+ 540	+ 478	11,5	+ 415,7	21,2	— 91,7	— 85,1	7,1
0,001	+ 387	+ 217	44,0	+ 204,0	46,4	— 91,0	— 75,5	16,6
0,006	+ 536	0	100	0	100	— 92,4	— 32,0	64,3
0,016	+ 516	0	100	(— 84,5)	—	— 88,4	— 19,7	77,9
0,024	+ 578	0	100	(— 71,5)	—	— 102,0	(— 71,5)	—

Die Atmung der Helodeablätter wird also schon bei einer Formaldehydkonzentration von 0,001% gehemmt. Bei höheren Konzentrationen ist sie nur noch ganz gering, bei 0,024%, d. h. der nach Sabalitschka für die Kohlenhydratanreicherung als optimal angegebenen Konzentration, ist die Schädigung so

stark, daß ein postmortaler Abbau einsetzt, der die hohen Atmungswerte (— 71,5 cmm) vortäuscht. Diese letzten Zahlen sind in der Tabelle eingeklammert. Die Assimilation zeigt eine noch größere Empfindlichkeit gegenüber Formaldehyd. Die Assimilation wurde sofort nach Zusatz des Formaldehyds bestimmt und es zeigte sich, daß sie schon bei einer Formaldehydkonzentration von 0,001% sofort um etwa 33% gehemmt, bei 0,006% und höheren Konzentrationen ganz sistiert wird. Nach 9stünd. Einwirkung des Formaldehyds im Dunkeln waren die Blätter in den höheren Formaldehydkonzentrationen so geschädigt, daß auch hier ein postmortaler Abbau einsetzte (— 84,5 und — 71,5 cmm).

Bei den folgenden Versuchen wurden die Helodeablätter vor Bestimmung der Atmung über Nacht in Formaldehydlösung verschiedener Konzentrationen gehalten. Die Blätter wurden danach gut abgespült und mit Nährlösung ohne Formaldehyd in die Rezipienten gegeben. Nach Bestimmung der Atmung wurden die gleichen Formaldehydkonzentrationen wie in der Vorbehandlung zugegeben und der Verlauf der Atmung wieder bestimmt. Daneben wurde eine Kontrolle weiter ohne Formaldehyd gehalten. Ein Versuchsbeispiel bringt Tabelle 3.

Tabelle 3. Wirkung von Formaldehyd verschiedener Konzentrationen auf die Atmung von Helodeablättern.

CH_2O-Konzentration in Proz.	Atmung in CH_2O-freier Nährlösung nach 17 Std. Vorbehandlung im Dunkeln in CH_2O-Lösg. d. angegebenen Konzentrationen			Atmung nach erneutem CH_2O-Zusatz der gleichen Konzentration		
	I. CO_2cmm/Std. Vers.-Zeit 10 Std.	Diff.	Atmungsabfall in Proz.	II. CO_2cmm/Std. Vers.-Zeit 7 Std.	Diff. I.—II.	Atmungsabfall in Proz.
0,000	— 41,6	—	—	— 38,4	— 3,2	7,7
0,006	— 40,0	— 1,6	3,8	— 27,2	— 12,8	32,0
0,016	— 31,5	— 10,1	24,2	— 14,0	— 17,5	55,5
0,024	— 8,8	— 32,8	78,8	— 10,5	(+ 1,7)	(+ 1,9)

Bei kleinen Formaldehydmengen ist also die Atmungshemmung reversibel, Vorbehandlung mit 0,024% Formaldehyd bewirkt jedoch dauernde Schädigung. Werden die vorbehandelten

Blätter von neuem mit Formaldehyd versetzt, so wird die Atmung wie bei den früheren Versuchen gehemmt.

Diese quantitativen Versuche bestätigen also das Ergebnis der Plasmolyseversuche.

B. Versuchspflanze: Chlorella.

Die Chlorellensuspension wurde in die Versuchsgefäße gegeben und die Atmung und Assimilation vor und nach Zugabe von Formaldehyd in verschiedenen Mengen bestimmt (Tab. 4 und 5).

Tabelle 4.

CH_2O-Konzentration in Proz.	Atmung nach 2 Std. CO_2 in cmm/h		
	vor CH_2O-Zusatz	nach CH_2O-Zusatz	Prozent der Abnahme
0,004	— 51,2	— 28,8	56,2
0,004	— 56,3	— 24,1	42,8
0,004	— 62,1	— 22,2	35,7
0,004	— 60,9	— 27,5	45,1
0,004	— 71,4	— 36,9	52,4
0,004	— 73,7	— 38,0	51,5
0,004	— 73,5	— 35,2	48,0
0,004	— 71,1	— 34,8	49,0
	Assimilation nach 1 Std.		
0,000	+ 891	+ 918	—
0,002	+ 938	+ 362	61,0
0,004	+ 792	+ 211	74,0
0,006	+ 728	+ 175	76,0

Tabelle 5. Die Giftwirkung des Formaldehyds auf Chlorella.

	CH_2O in Proz.	Atmung nach 7 Std. CO_2 in:			Assimilation nach 10 Std. O_2 in:		
		cmm/h	Proz. d.Kontr.	Diff. d. Proz.	cmm/h	Proz. d.Kontr.	Diff. d. Proz.
1.	0,000	— 67,0	100	—	+ 884,4	100	—
	0,001	— 83,2	124	+ 24	+ 800,0	90,4	— 9,6
	0,002	— 42,8	63,8	— 36,2	+ 518,4	58,5	— 41,5
	0,004	— 36,4	54,3	— 45,7	+ 42,0	4,9	— 95,1
2.	0,000	— 160,8	100	—			
	0,01	— 54,4	33,7	— 66,3			
	0,02	— 48,0	30,0	— 70,0			
	0,03	— 28,0	11,2	— 88,8			

Bei einer Formaldehydkonzentration von 0,004% wird die Atmung nach 2stünd. Einwirkung des Formaldehyds schon um

etwa 50% gehemmt. Die Hemmung beginnt schon bei einer Konzentration von 0,002%. Bei 0,02% beträgt sie schon 70%. Sehr niedrige Formaldehydkonzentrationen wirken stimulierend auf die Atmung, wie Versuch 1 in Tabelle 5 zeigt (0,001%), was bei Helodea nicht festgestellt wurde.

Die Assimilation ist auch hier empfindlicher gegenüber Formaldehyd als die Atmung. Bei einer Konzentration von 0,004% betrug die Hemmung 74% nach 1stünd., 95% nach 10stünd. Formaldehydeinwirkung, während die Atmung bei dieser Konzentration erst um etwa 50% gehemmt wurde.

Die Versuche zur Bestimmung der Giftwirkung des Formaldehyds auf Helodea und Chlorella haben also übereinstimmend gezeigt, daß der Formaldehyd bedeutend schädlicher für verdunkelte Pflanzen ist, als z. B. Sabalitschka angenommen hat, während schon Treboux (1903) und Bokorny (1911) die gleiche Empfindlichkeit von Helodea gegenüber Formaldehyd fanden wie wir. Daß dasselbe auch in Übereinstimmung mit Baker (1913) für höhere Pflanzen gilt, wird später an Tropaeolum gezeigt werden.

IV. Ernährungsversuche mit Formaldehyd im Dunkeln.

A. Versuchspflanze: Helodea canadensis.

Helodea wurde im Freien in einem Becken herangezogen. Für die einzelnen Versuchsreihen wurden jeweils gleichaltrige, etwa 10 cm lange Sproßspitzen verwandt. Da es sich um Vergleichsversuche handelte, war die Verwendung von möglichst gleichaltrigem Pflanzenmaterial Bedingung, was durch gute Vorkultur und sorgsame Auswahl der einzelnen Sproßspitzen erreicht wurde. Das Pflanzenmaterial wurde mit Leitungswasser etwa 6 Std. gut abgebraust und über Nacht darin stehengelassen. Die so gereinigten Sprosse wurden durch Auflegen auf Filtrierpapier von dem anhaftenden Wasser befreit und in gleiche Portionen geteilt. Zu den Versuchen wurden 4,5 bzw. 6 g Frischgewicht (etwa 10 Sproßspitzen) benutzt, das möglichst genau bestimmt wurde. Die Frischgewichtsbestimmung von Helodea ist naturgemäß mit einem verhältnismäßig großen Fehler be-

haftet, der im Höchstfall jedoch etwa 5% des Trockengewichts ausmachte, in den angeführten Versuchen aber weit darunter blieb. Die beträchtlichen durch Einwirkung des Formaldehyds bedingten Trockengewichtsänderungen, auf die später eingegangen wird, sind auf keinen Fall durch ungenaue Einwaage der Helodeaportionen bedingt, was hier schon festgestellt sei. Nach der Frischgewichtsbestimmung wurden die Helodeaportionen nochmals abgespült, dann in die Versuchsgefäße gegeben und mit Nährlösung versehen. Als Versuchsgefäße dienten 500 bzw. 1000 ccm fassende Erlenmeyer-Kolben, die mit Kautschukstopfen geschlossen wurden. Die Kolben wurden mit Stanniol und schwarzem Papier abgedunkelt und außerdem während des Versuchs in einen Dunkelkasten gestellt. Es wurde ein schwacher Luftstrom durch die parallel geschalteten Kolben gedrückt, der durch Klemmschrauben gleichmäßig verteilt wurde.

1. Ernährungsversuche mit Hungerpflanzen.

Die Helodeasprosse wurden vor dem Versuch mehrere Tage dunkel gehalten, um eine Abnahme der Kohlenhydratreserven in den Pflanzen zu erzielen, in der Hoffnung, daß die ausgehungerten Pflanzen eher den ihnen im Dunkeln gebotenen Formaldehyd verwenden würden. Es wurden neben Sprossen in Formaldehydlösung zur Kontrolle der Kohlenhydratabnahme durch Atmung auch Portionen ohne Formaldehyd gehalten. Zur Bestimmung des Anfangsgehalts der Pflanzen an Kohlenhydraten wurde ein Teil gleich zu Beginn des Versuchs getrocknet. Außerdem wurden immer Kontrollkolben ohne Helodea, nur mit Formaldehydlösung, angeschlossen, um die Formaldehydabnahme infolge des Durchleitens von Luft zu ermitteln.

Zunächst wurde mit höheren Konzentrationen von Formaldehyd gearbeitet, um die Ergebnisse mit den Angaben von Sabalitschka vergleichen zu können. Einige Versuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Bei einer großen Zahl von Versuchen konnte eine Zunahme der Kohlenhydrate nach »Ernährung« mit Formaldehyd nicht gefunden werden. Der Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen liegt in den meisten Fällen zwischen dem etwas höheren Anfangsgehalt der zu Beginn der Versuche getrockneten Pflanzen

Tabelle 6. Formaldehyd-Ernährungsversuche mit Helodea-Hungerpflanzen.

Nr.	Verdunklung vor dem Versuch Tage	Versuchsdauer Tage	CH_2O-Konzentration in Prozent	CH_2O-Verbrauch mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % des Endtrockengewichts	Gesamt-KH % d. Anfangtrockengewichts	CH_2O-Abnahme in mg pro Tag und 4 g Frischgewicht
1	4	4	0,016	2,5	296,8	43,9	14,8	11,9	0,6
	20°		ohne CH_2O	—	348,6	40,9	11,8	11,1	—
			gleich getr.	—	367,8	57,3	15,6	15,6	—
2	8	5	0,006	27,7	304,8	41,6	13,6	10,6	5,4
	20°		0,006	27,4	313,6	42,6	13,6	10,6	5,4
			ohne CH_2O	—	357,5	37,2	10,4	9,3	—
			gleich getr.	—	397,0	68,9	17,3	17,3	—
3	3	3	0,006	49,3	379,4	59,3	15,6	14,8	16,4
	30°		0,006	51,7	356,8	57,4	16,1		17,2
			0,006	47,4	359,2	57,3	15,9		15,8
			ohne CH_2O	—	380,6	54,0	14,1	13,8	—
			gleich getr.	—	392,0	69,8	17,8	17,3	—
			,, ,,	—	389,6	65,1	16,8		—
4	5	4	0,007	10,4	353,7	78,2	22,1	18,0	2,6
	20°		ohne CH_2O	—	410,0	76,2	18,6	17,0	—
			gleich getr.	—	432,0	86,0	20,0	20,0	—
5	6	4	0,006	13,0	322,9	45,9	14,2	12,4	3,2
	20°		ohne CH_2O	—	341,2	42,0	12,3	11,3	—
			gleich getr.	—	368,9	46,6	12,6	12,6	—
6	10	4	0,016	33,7	279,8	64,7	23,1	17,0	8,4
	20°		0,016	31,4	301,8	68,5	22,7		7,8
			ohne CH_2O	—	369,0	49,8	13,8	12,7	—
			gleich getr.	—	392,0	77,7	19,8	19,8	—

Erläuterung: Prozent des Endtrockengewichts: KH-Gehalt, bezogen auf das am Schluß des Versuchs bestimmte Trockengewicht.
Prozent des Anfangtrockengewichts: KH-Gehalt, bezogen auf das zu Beginn des Versuchs an einer gleich getrockneten Portion bestimmte Trockengewicht.

und dem durch Veratmung niedrigeren Wert der nicht mit Formaldehyd versehenen Pflanzen bei Versuchsende (Tab. 6, Versuch 1, 2, 3). Diese Zahlen entsprechen den meisten der von Sabalitschka angeführten Werte. Auf Grund der oben nachgewiesenen Giftwirkung des Formaldehyds ist der höhere Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen zum größten Teil auf Atmungshemmung zurückzuführen. Sabalitschka führt aber auch solche Versuche als beweiskräftig für eine Formaldehydverarbeitung der Pflanze an.

Auch wir haben wie Sabalitschka einige, und zwar sehr wenige Versuche, bei denen der Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen den Anfangsgehalt der zu Beginn der Versuche getrockneten Pflanzen übersteigt (Tab. 6, Versuch 4, 5, 6). Die Steigerung beträgt 1,6; 2,1; 3,1% des Endtrockengewichts bei den angeführten Versuchen. Dies entspricht der von Sabalitschka erreichten Zunahme von 0,8 und 2,7%. Aber diese Kohlenhydratzunahme ist nur vorgetäuscht. Es fällt auf, daß bei allen Versuchen die Formaldehydpflanzen ein bedeutend kleineres Trockengewicht am Schluß der Versuche aufweisen, als die gleich zu Beginn der Versuche getrockneten Pflanzen. Diese Abnahme des Trockengewichts ist eine Folge der Giftwirkung des Formaldehyds. Die Pflanzen werden so geschädigt, daß Stoffe in die Nährlösung übergehen.

Dies wurde in besonderen Versuchen bewiesen, bei denen Helodeasprosse in Formaldehydlösung verschiedener Konzentrationen mehrere Tage im Dunkeln gehalten wurden; hierauf wurde der Rückstand der Nährlösung nach vorsichtigem Eindampfen zur Trockne bestimmt. In Tabelle 7 wird ein Versuch angeführt. Die Versuchszeit betrug hier 4 Tage.

Tabelle 7. Abhängigkeit des Trockengewichts von der Formaldehydkonzentration.

CH_2O-Konzentration in Prozent	Trockengewicht nach 4 Tagen mg	Rückstand in der Lösung	
		mg	% des Anfangstrockengewichts
gleich getrocknet	585,4	—	—
0,000	524,6	18,4	3,1
0,001	480,5	22,2	3,7
0,006	465,6	29,2	5,0
0,016	463,5	83,6	14,2
0,024	458,0	100,2	17,1

Es geht aus Tabelle 7 hervor, daß die Exosmose der Konzentration der angewandten Formaldehydlösung und der entsprechenden Abnahme des Trockengewichts proportional ist: höhere Konzentrationen haben eine stärkere Exosmose zur Folge. Der Trockengewichtsverlust wird zum größten Teil nicht durch Abgabe von Kohlenhydraten, sondern durch Permeation anderer Stoffe hervorgerufen:

Helodeasprosse wurden in je 400 ccm Formaldehydnährlösung verschiedener Konzentrationen gehalten und nach 8 Tagen der Gehalt der Lösung an Zucker bestimmt. Ausgeführt wurde die Zuckerbestimmung bei einem Teil der Versuche am Rückstand der eingedampften Lösung, der keinen Formaldehyd mehr enthielt. Zum Vergleich wurde bei anderen Versuchen die Lösung durch Eindampfen konzentriert und der Zucker neben dem noch teilweise vorhandenen Formaldehyd nach der Reduktionsmethode von O s t bestimmt. Die in der Lösung enthaltenen höheren Kohlenhydrate (Disaccharide) wurden nach Salzsäurehydrolyse bestimmt. Als Beispiel ist ein Versuch in Tabelle 8 angeführt.

Die Versuche dauerten hier 8 Tage und wurden mit frischen Helodeasprossen mit einem Anfangstrockengewicht von je 824 mg ausgeführt.

Tabelle 8. Zuckerausscheidung in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.

CH_2O-Konzentration in Proz.	Zucker in mg		Gesamtzucker	
	einfache	hydrolysierbare	mg	% d. Anfangstrockengewichts
0,000	0,0	0,7	0,7	0,1
0,006	0,0	1,9	1,9	0,2
0,016	12,6	2,4	15,0	1,8
0,024	15,2	6,2	21,4	2,6
0,030	14,0	10,1	24,1	2,9
0,060	21,4	14,2	35,6	4,4
0,080	23,0	13,8	36,8	4,4
0,100	21,0	16,7	37,7	4,5
0,140	23,8	15,2	39,0	4,7

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Helodeasprosse mit steigenden Formaldehydkonzentrationen auch steigende Mengen Zucker in die Lösung abgeben. Die Schädigung der Pflanzen bei höheren Formaldehydkonzentrationen war schon aus einer Gelbfärbung der Lösung, die sich mit zunehmender Formaldehydkonzentration vertiefte, zu ersehen.

In Abb. 1 ist die Zuckerabgabe in Prozenten des Anfangstrockengewichts der Pflanzen in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration kurvenmäßig dargestellt.

Ein Vergleich der Tabellen 7 und 8 zeigt, daß die Zucker nur einen kleinen Teil der Gesamtexosmose ausmachen.

Ergänzend ist in Tabelle 9 die Abnahme des Trockengewichts bei einer Reihe von Formaldehyd»ernährungs«versuchen zusammengestellt.

Tabelle 9. Abnahme des Trockengewichts bei verschiedenen Formaldehydkonzentrationen.

CH_2O-Konzentration in Proz.	Versuchsdauer Tage	Prozente des Trockengewichts				
		gleich getrocknet	ohne CH_2O	Abnahme pro Tag	mit CH_2O	Abnahme pro Tag
0,006	4	100	95,0	1,2	85,0	3,7
0,006	4	100	94,3	1,4	84,2	3,9
0,006	5	100	92,5	1,9	80,0	4,0
0,006	6	100	92,1	2,0	75,4	4,1
0,007	4	100	94,7	1,3	80,7	4,8
0,016	4	100	94,7	1,3	75,2	6,2
0,016	4	100	94,1	1,5	74,1	6,5

Auch hier ist ein Zusammenhang zwischen Formaldehydkonzentration und Abnahme des Trockengewichts deutlich.

Diese Wirkung des Formaldehyds täuscht eine Kohlenhydratzunahme in den Formaldehydpflanzen vor. Da der Kohlenhydratgehalt in Prozenten des jeweiligen am Schluß der Versuche bestimmten Trockengewichts angegeben wird, wird er bei kleinerem Trockengewicht relativ größer erscheinen als bei dem größeren Trockengewicht der zu Beginn der Versuche getrockneten Vergleichsportionen. Das Trockengewicht der Formaldehydpflanzen nach dem Versuch ist also nicht die richtige Bezugsgröße zur Berechnung des Kohlenhydratgehaltes in Prozenten. Man muß entweder die absoluten Mengen der Kohlenhydrate in Milligramm vergleichen, wobei bei keinem Versuch die Formaldehydpflanzen einen höheren Gehalt aufweisen als die gleich getrockneten Pflanzen, oder es muß zur Berechnung des Kohlenhydratgehaltes in Prozenten das Trockengewicht der gleich getrockneten Pflanzen, also das Anfangstrockengewicht, als Bezugsgröße dienen. In der Tabelle 6 ist der Kohlenhydrat-

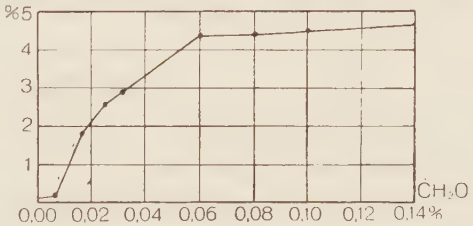

Abb. 1. Abgegebener Zucker in Prozent des Anfangstrockengewichts. Zuckerabgabe in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.

gehalt in Prozenten in dieser Weise berechnet. Die bei der Berechnung auf das Endtrockengewicht erhaltene Kohlenhydratanreicherung über den Anfangsgehalt hinaus in den Versuchen 4, 5 und 6 verschwindet bei Zugrundelegung des Anfangstrockengewichts. Die Werte stimmen dann mit den anderen überein; d. h. die Formaldehydpflanzen haben einen höheren Kohlenhydratgehalt als die nicht mit Formaldehyd im Versuch gehaltenen Pflanzen. Dieser höhere Wert ist auf Atmungshemmung durch Formaldehyd zurückzuführen. Sabalitschka gibt leider in seiner Arbeit von 1926, die wegen der Übereinstimmung der benutzten Versuchspflanze am besten mit der vorliegenden zu vergleichen ist, keine Trockengewichte an. Es ist also nicht zu ersehen, wie die Erhöhung des Kohlenhydratgehalts der Formaldehydpflanzen über den Anfangsgehalt hinaus bei seinen Versuchen zustande kommt.

Wenn die Pflanze tatsächlich den Formaldehyd aktiv zu Kohlenhydraten verarbeiten könnte, so müßte sich das auch bei niedrigen Formaldehydkonzentrationen zeigen. Denn die in den Versuchen jeweils gebotenen Formaldehydmengen wären auch bei den geringeren Konzentrationen infolge der täglichen Erneuerung der Lösung zu einer merkbaren Kohlenhydratanreicherung ausreichend.

Daß der Formaldehyd nur »konservierend« auf die Stärke usw. wirkt, glaubt Sabalitschka mit dem Verlauf seiner in der Arbeit von 1926 angegebenen Kurve widerlegen zu können. Wir führen diese Kurve hier zum Vergleich an (Abb. 2).

Sie zeigt einen zunächst mit der Zunahme des gebotenen Formaldehyds ansteigenden Stärkegehalt. Bei 0,024% ist die Zunahme am größten, wird dann wieder mit weiterer Steigerung der Formaldehydkonzentration geringer, bleibt aber über dem Kohlenhydratgehalt der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen. Aus der Minderung der Stärkezunahme bei hohen Formaldehydkonzentrationen folgert Sabalitschka eine aktive Verarbeitung des Formaldehyds von seiten der Pflanzen bei den niedrigeren Konzentrationen. Diese Folgerung ist jedoch nicht berechtigt.

Wir haben oben nachgewiesen, daß die Pflanzen bei den höheren Formaldehydkonzentrationen (Sabalitschka be-

nutzt bis 0,14%) sehr schnell absterben und Stoffe in die Lösung abgeben, wobei auch lösliche Zucker in geringem Maße beteiligt sind. Die Pflanzen nehmen infolgedessen an Trockengewicht ab. Sabalitschka fand (vgl. Abb. 2) einen Abfall der Stärkewerte bei Formaldehydkonzentrationen von 0,032% an. Es muß hier erwähnt werden, daß Sabalitschka unter »Stärke« bei Helodea die Gesamtkohlenhydrate versteht, die er nach Salzsäurehydrolyse bestimmt und auf Stärke berechnet. Es sind darin neben Stärke und anderen höheren Kohlenhydraten auch lösliche Zucker, die bei Helodea etwa 2,5% des Trockengewichts ausmachen und auch von Sabalitschka zusammen mit den höheren Kohlenhydraten bestimmt wurden, enthalten. Der von Sabalitschka gefundene Abfall der »Stärke«werte bei

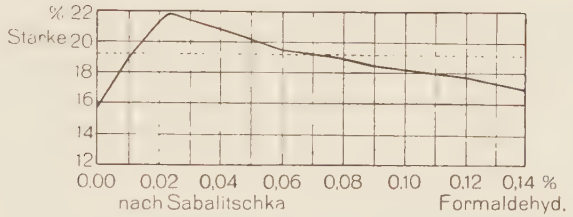

Abb. 2.

Formaldehydkonzentrationen von 0,032% an könnte nun nach unseren Versuchen (vgl. Tab. 7 und 8) mit Zuckerabgabe der toten Pflanzen in die Lösung zusammenhängen, da bei abgetöteten Pflanzen die Permeation höhermolekularer Stoffe gesteigert wird. Im übrigen geben ja selbst intakte lebende Pflanzen (Chlorellen) Zucker in ihre Kulturlösung ab [Roberg (1930)]. Auf Grund obiger Versuche möchte ich die von Sabalitschka angegebene Kurve, in der er den Beweis für eine aktive Verarbeitung des Formaldehyds von seiten der Pflanzen sieht, folgendermaßen erklären:

Bei sehr niedrigen Formaldehydkonzentrationen (bis 0,003%) werden die Pflanzen noch nicht stark geschädigt, der Kohlenhydratgehalt nimmt im Dunkeln durch Veratmung kaum weniger ab, als der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen. Bei höheren Konzentrationen werden die Pflanzen in steigendem Maße geschädigt, ihre Atmung wird sistiert; sie scheiden Stoffe

in die Lösung aus, ihr Trockengewicht nimmt ab. Dadurch wird ein höherer Kohlenhydratgehalt in Prozenten des nach dem Versuch bestimmten Trockengewichts vorgetäuscht. Die Erhöhung fällt weg, wenn man das Anfangstrockengewicht der Pflanzen als Bezugsgröße wählt. Bei weiterer Steigerung der Formaldehydkonzentration scheiden die nun toten Pflanzen lösliche Kohlenhydrate in die Nährlösung aus. Der in den Pflanzen gefundene Gehalt an Kohlenhydraten ist dadurch natürlich geringer, ist aber immer noch höher, als der Gehalt der nicht mit Formaldehyd versehenen Pflanzen. Bei der von Sabalitschka angegebenen Kurve (Abb. 2) beträgt die Abnahme der Kohlenhydrate bei hohem Formaldehydgehalt der Lösung etwa 2 bis 3%. Damit stimmt der in Helodea gegebene Gehalt an löslichen Zuckern (2,5%) und der in obigen Versuchen (Tab. 8) gefundene Zuckergehalt in der Lösung von etwa 4% gut überein.

Es geht aus den bisherigen Versuchen also deutlich hervor, daß mit einer sehr hohen Empfindlichkeit der Pflanzen gegenüber Formaldehyd zu rechnen ist. Versuche mit toten Pflanzen in hohen Formaldehydkonzentrationen können keine Beweise für die Fähigkeit der Pflanzen, im Dunkeln gebotenen Formaldehyd zu Kohlenhydraten zu kondensieren, liefern.

Obwohl also eine Kondensation von außen gebotenen Formaldehyds nicht nachgewiesen werden konnte, sei hier schon bemerkt, daß der Formaldehydgehalt in den mit Helodea beschickten Kolben regelmäßig abnahm. Weiter unten wird zu beschreiben sein, daß dieses Verschwinden auf fermentativer Oxydation beruht.

2. Versuche mit niedrigen Formaldehydkonzentrationen.

In den folgenden Versuchen wurde mit sehr niedrigen Formaldehydkonzentrationen gearbeitet. Um den Pflanzen eine ausreichende Menge an Formaldehyd zu bieten, so daß eine evtl. stattfindende Kohlenhydratanreicherung auf alle Fälle sichtbar wird, mußten die Versuchszeiten, die bei den höheren Konzentrationen 2—4 Tage betrugen, verlängert werden.

Die Versuchsanordnung und die Versuchsgefäße waren die gleichen wie bei den früheren Versuchen. Die Nährlösung teils

Tabelle 10. Ernährungsversuche mit niedrigen Formaldehydkonzentrationen.

Nr.	Dauer Tage	CH_2O-Konzentration in Proz.	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % d. Endtrockengewichts	Gesamt-KH Mittel	Gesamt-KH % d. Anf.-trockengewichts
1	16	0,0005	653,6	47,5	7,2	7,7	6,3
		0,0005	687,8	56,5	8,2		
		ohne CH_2O	469,2	36,8	7,8	7,4	4,2
		,, ,,	444,4	31,0	7,0		
		gleich getr.	798,2	106,9	13,4	13,5	13,5
		,, ,,	795,5	108,2	13,6		
2	6	0,001	210,6	18,7	8,9	9,0	6,4
		0,001	214,0	19,5	9,1		
		ohne CH_2O	174,2	16,0	9,2	8,9	5,7
		,, ,,	204,8	17,9	8,7		
		gleich getr.	302,4	33,3	11,0	10,9	10,9
		,, ,,	290,4	31,4	10,8		
3	11	0,001	201,1	13,5	6,7	6,7	4,8
		0,001	201,0	13,5	6,7		
		ohne CH_2O	250,1	14,8	5,9	5,8	4,6
		,, ,,	240,0	13,9	5,8		
		gleich getr.	316,0	27,1	8,6	8,6	8,6
		,, ,,	310,0	26,6	8,6		
4	8	0,001	352,0	23,0	6,5	6,7	5,5
		0,001	353,8	24,5	6,9		
		0,002	339,8	28,2	8,3	8,5	6,7
		0,002	333,2	29,0	8,7		
		0,004	328,1	30,8	9,4	9,7	7,4
		0,004	325,6	32,5	10,0		
		ohne CH_2O	378,5	19,6	5,1	5,4	4,9
		,, ,,	400,0	22,4	5,6		
		gleich getr.	429,4	56,7	13,2	13,2	13,2
		,, ,,	427,4	56,3	13,2		

mit, teils ohne Formaldehyd von 0,0005 bzw. 0,001% wurde täglich erneuert, ohne daß die Gefäße geöffnet wurden. Durch die Kolben wurde ein schwacher Luftstrom geleitet.

Eine genaue Formaldehydbestimmung wurde wegen der sehr geringen Mengen nicht ausgeführt. Bei einigen Versuchen wurde aber qualitativ durch Vergleich der Färbung mit fuchsinschwefliger Säure und Salzsäure eine Abnahme des Formaldehyds festgestellt. Bestimmt wurde der Gesamtkohlenhydratgehalt der Pflanzen. Tabelle 10 bringt einige Versuche.

Die niedrigen Kohlenhydratwerte bei diesen Versuchen sind mit der Jahreszeit (Februar und März) zu erklären. Zu dieser Zeit werden von den Helodeasprossen neue Triebe gebildet, die

die Kohlenhydratreserven weitgehend aufbrauchen, da die Assimilation dem Verbrauch noch nicht folgen kann.

Das Ergebnis dieser langdauernden Versuche mit geringen Formaldehydkonzentrationen unterscheidet sich in keiner Hinsicht von dem der kurzen Versuche mit höheren Konzentrationen. In keinem Falle konnte eine Kohlenhydratanreicherung gefunden werden. Die Kohlenhydratgehalte der Formaldehydpflanzen stehen zwischen dem Anfangswert der gleich getrockneten Portionen und dem durch Veratmung geringeren Wert der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen. Bei den niedrigen Konzentrationen ist die Schädigung der Pflanzen nicht so groß. Ein Teil der Kohlenhydrate wird immer veratmet. Die schon bei früheren Versuchen festgestellte Trockengewichtsabnahme kommt bei diesen langdauernden Versuchen noch besser zum Ausdruck. In Versuch 4 der Tabelle 10 fällt das Trockengewicht deutlich mit zunehmender Formaldehydkonzentration. Gleichzeitig steigen die Kohlenhydratwerte. Ein Teil dieser Zunahme der Kohlenhydrate beruht also nicht auf einer Verarbeitung des gebotenen Formaldehyds, sondern ist bedingt durch die Trockengewichtsabnahme. Der auf das Anfangstrockengewicht berechnete Kohlenhydratgehalt in Prozenten ist bei ganz geringen Formaldehydkonzentrationen (0,001 %) nur wenig höher als der Gehalt der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen. Bei zunehmenden Formaldehydkonzentrationen (0,002; 0,004 %, Versuch 4) bedingt die größere Schädigung eine geringere Veratmung der Kohlenhydrate im Dunkeln; die Kohlenhydratwerte der Formaldehydpflanzen sind höher als die der nicht mit Formaldehyd versehenen Pflanzen, erreichen aber keineswegs den Anfangsgehalt der gleich getrockneten Pflanzen. Diese Zunahme des Kohlenhydratgehaltes mit steigenden Formaldehydkonzentrationen ist k e i n Beweis für eine Kondensation des Formaldehyds von seiten der Pflanze. Könnte die Pflanze tatsächlich den Formaldehyd kondensieren, so müßte sich die Kohlenhydratzunahme bei geringeren Formaldehydkonzentrationen, die die Pflanzen weniger schädigen, in verstärktem Maße zeigen, da bei allen in unseren Versuchen angewandten Konzentrationen ausreichende absolute Mengen Formaldehyd geboten wurden. Die Kohlenhydrate müßten sich also gerade umgekehrt verhalten.

Das bei den früheren Versuchen mit hohen Formaldehydkonzentrationen erzielte Ergebnis wird also in diesen Versuchen in vollem Umfange bestätigt.

3. Versuche mit getrockneten Helodeasprossen.

Bodnár und Mitarbeiter wollen in Tropaeolumblättern nach Abtötung durch Trocknung (40°) bei Zugabe von Formaldehyd eine Kohlenhydratanreicherung erzielt haben. Eine evtl. Abnahme des gebotenen Formaldehyds wurde nicht untersucht.

Aus der gefundenen Kohlenhydratzunahme in getrockneten Blättern schloß Bodnár auf enzymatische Kondensation des Formaldehyds zu Kohlenhydraten. In unseren Versuchen mit getrockneten Helodeasprossen sollte festgestellt werden, ob tatsächlich der Kohlenhydratgehalt durch Formaldehydzugabe gesteigert wird und ob eine entsprechende Abnahme des Formaldehyds aus der Nährlösung erfolgt.

a) Versuche mit unzerriebenen Pflanzen.

Die gutgesäuberten und vor dem Versuch einige Tage verdunkelten Helodeasprosse wurden bei verschiedenen Temperaturen (30°, 40°, 60° und 100°) getrocknet und unzerrieben in destilliertem Wasser wieder aufgequollen, um ein Aufsaugen der Formaldehydnährlösung beim Quellen und dadurch vorgetäuschten Formaldehydverbrauch zu vermeiden; erst hernach wurden die Pflanzen in die Versuchslösung gegeben. Bestimmt wurde der Anfangskohlenhydratgehalt der Pflanzen, der Endgehalt nach dem Versuch und der Formaldehydgehalt der Lösung am Anfang und am Schluß der Versuche. Einige Beispiele zeigt Tabelle 11.

Bei keinem der Versuche, weder bei frischen noch bei getrockneten Pflanzen, ist eine Kohlenhydratanreicherung durch Formaldehydzugabe festzustellen. Infolge der Trockengewichtsabnahme, besonders der getrockneten Pflanzen, sind nur die auf das Anfangstrockengewicht berechneten Prozente der Kohlenhydrate vergleichbar. Der Kohlenhydratgehalt der frischen Pflanzen verhält sich entsprechend den früheren Versuchen. Der Kohlenhydratgehalt der getrockneten Pflanzen richtet sich

Tabelle 11. Formaldehydernährungsversuche mit frischer und getrockneter Helodea.

Nr.	Verdunklung vor dem Versuch Tage	Versuchsdauer in Stunden	CH_2O-Konzentration in Prozenten	Versuchsmaterial	CH_2O-Verbrauch mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH Proz. des Endtrockengewichts	Gesamt-KH Proz. des Anfangstrockengew.
1	2 30°	60	0,004	Frische Helodea mit CH_2O	36,6	365,0	85,0	23,3	20,9
				Frische Helodea ohne CH_2O	—	383,4	87,1	22,7	21,3
				Frische Helodea gleich getr.	—	407,4	106,5	26,1	26,1
			0,004	Bei 40° getr. Helodea mit CH_2O	33,7	327,5	79,6	24,3	19,4
				Bei 40° getr. Helodea ohne CH_2O	—	324,4	78,6	24,2	19,2
				Bei 40° getr. Helodea gleich getr.	—	409,2	104,5	25,5	25,5
2	4 20°	40	0,005	Frische Helodea mit CH_2O	19,0	215,6	42,7	19,8	18,1
				Frische Helodea ohne CH_2O	—	218,8	42,7	19,5	18,1
				Frische Helodea gleich getr.	—	235,8	51,9	22,0	22,0
			0,005	Bei 60° getr. Hel. mit CH_2O	0	211,0	43,7	20,7	18,5
				Bei 60° getr. Hel. ohne CH_2O	—	199,8	38,5	19,3	16,3
				Bei 100° getr. Hel. mit CH_2O	0	225,0	49,2	21,8	20,9
3	6 20°	72	0,006	Frische Helodea mit CH_2O	7,3	344,5	56,9	16,4	15,4
				Frische Helodea ohne CH_2O	—	357,1	50,1	14,0	13,9
				Frische Helodea gleich getr.	—	360,7	66,1	18,3	18,3
				Bei 30° getr. Helodea mit CH_2O	7,0	329,6	61,2	18,6	16,9

nach der Trocknungstemperatur. Bei niedrigen Temperaturen (30°, 40°) werden die kohlenhydratbauenden Fermente noch nicht stark geschädigt. Die Kohlenhydratwerte nehmen während des Versuchs kaum weniger ab als die der frischen Pflanzen. Nach Trocknung bei höheren Temperaturen (60°, 100°) sind die Fermente geschädigt; der Kohlenhydratgehalt verändert sich während der Versuche kaum. Bei den kurzen Versuchszeiten spielt eine Abgabe von Zucker in die Lösung noch keine große Rolle. Irgendein Einfluß des Formaldehyds auf die Kohlenhydratgehalte der getrockneten Pflanzen ist nicht festzustellen, trotzdem ein Teil des gebotenen Formaldehyds aus der Lösung verschwindet. Bemerkenswert ist, daß nach Trocknung der Pflanzen bei 30—40° ein kaum geringerer Teil des gebotenen Formaldehyds aus der Lösung verschwindet als bei frischen Pflanzen. Nach Trocknung bei 60—100° wurde jedoch keine Abnahme des gebotenen Formaldehyds festgestellt. Das Ergebnis

dieser Versuche läßt eine fermentative Zerstörung des Formaldehyds vermuten (s. später).

b) Versuche mit frischem und erhitztem Helodeablattbrei.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei verschiedenen Temperaturen erhitzter Helodeablattbrei und zur Kontrolle frischer Brei mit Formaldehyd im Dunkeln in Pulverschliffflaschen gehalten. Es wurden höhere Formaldehydkonzentrationen (0,7 %) benutzt gemäß der Bodnárschen Versuchsanordnung. Tabelle 12 bringt ein Versuchsbeispiel.

Tabelle 12. Versuche mit frischem und erhitztem Helodeablattbrei.

Dauer Std.	Versuchsmaterial	CH_2O-Zusatz in mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH Proz. des Trockengewichts
48	Frischer Helodeabrei mit CH_2O	200	423,2	88,8	21,0
	Frischer Helodeabrei ohne CH_2O	—	414,6	87,1	21,0
48	3 Std. auf 60° erhitzter Brei mit CH_2O	200	436,0	85,0	19,5
	3 Std. auf 60° erhitzter Brei ohne CH_2O	—	450,5	103,0	22,9
	3 Std. auf 60° erhitzter Brei gleich getr.	—	438,0	104,2	23,8

Eine Kohlenhydratanreicherung in dem mit Formaldehyd versetzten Pflanzenbrei gegenüber dem Anfangsgehalt konnte nicht erzielt werden. Eine von Bodnár in Tropaeolum erreichte Zuckerzunahme von 76 mg in 96 Stunden aus 200 mg Formaldehyd ist unverständlich.

4. Die Abnahme des Formaldehyds.

Aus den mit Helodea beschickten Kolben verschwindet bei allen Versuchen mit frischen Pflanzen ein Teil des in die Nährlösung gegebenen Formaldehyds.

In diesem Abschnitt werden Versuchsergebnisse über die Formaldehydabnahme bei veränderten Versuchsbedingungen gebracht, teils in Form besonderer Versuche, teils als Zusammenstellungen aus den gesamten bisher mitgeteilten Versuchen.

a) Der Verlauf der Formaldehydabnahme während der Versuche.

Bei einigen der oben beschriebenen Ernährungsversuche bei Zimmertemperatur wurde der Formaldehydgehalt der Lösungen

jeden dritten Tag bestimmt. Zur Kontrolle wurde gleichzeitig der Gehalt eines nur mit Formaldehydlösung versehenen Kolbens bestimmt. Den Verlauf der Formaldehydabnahme zeigt Tab. 13.

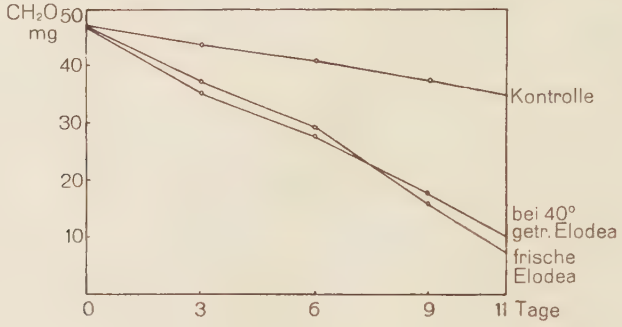

Abb. 3. Die Abnahme des Formaldehyds aus der Lösung.

Der Versuch 1 wurde mit je 6 g, Versuch 2 mit je 4 g Frischgewicht ausgeführt. Eine Portion wurde in Versuch 1 bei 40° getrocknet und dann mit Formaldehyd versehen. Abb. 3 zeigt das Ergebnis von Versuch 1 der Tabelle 13 kurvenmäßig dargestellt.

Tabelle 13. Die Formaldehydabnahme in Gegenwart von Helodea.

Nr.		CH_2O in mg nach						Verbrauch des CH_2O		CH_2O-Verbr. in % d. geb. Menge
		0 Tg.	3 Tg.	6 Tg.	9 Tg.	11 Tg.	13 Tg.	CH_2O-Verbr.	abzügl. Kontr.	
1	Kontrolle	46,8	43,4	41,4	38,5	36,2	—	10,6	—	—
	frische Hel.	46,7	37,8	29,3	15,7	8,8	—	37,9	27,3	52
	Bei 40° getr. Helodea	46,6	35,8	27,7	17,2	11,6	—	35,0	24,4	46,5
2	Kontrolle	58,5					58,2	0,3	—	—
	frische Hel.	58,5					32,2	26,3	26,0	45
	,, ,,	58,1					31,5	26,6	26,3	—
	Kontrolle	58,7					58,3	0,4	—	—

Es zeigt sich, daß bei einer Versuchsdauer von 11—13 Tagen nach Abzug des Formaldehydverlustes der Kontrolle 45—52% des gebotenen Formaldehyds aus den mit Helodea beschickten Kolben verschwinden.

Der Formaldehydschwund beruht, wie früher gezeigt wurde, nicht auf Aldolkondensation; ebensowenig wird er durch Ver-

flüchtigung beim Öffnen der Gefäße hervorgerufen, wie ein Vergleich der beiden in Tabelle 13 angeführten Versuche zeigt. Die Abnahme in den nicht mit Helodea beschickten Kolben ist gering. Es ist also zweifellos die Pflanze, die die Abnahme des Formaldehyds in der Lösung bewirkt. Außer frischen Pflanzen können auch noch bei 40° getrocknete Helodeasprosse einen Teil des gebotenen Formaldehyds zum Verschwinden bringen (Tab. 13 und auch die Versuche in Tab. 11).

b) Einfluß der Vorbehandlung der Versuchspflanzen auf die Formaldehydabnahme.

Aus den in Tabelle 6 angeführten Versuchen geht eine Beziehung zwischen Formaldehydabnahme und Verdunkelungsdauer der Pflanzen vor dem Versuch hervor. Es scheint, als ob vor dem Versuch länger verdunkelte Pflanzen mehr Formaldehyd aus den Lösungen verschwinden lassen, als kürzere Zeit verdunkelte. Um einen schärferen Gegensatz herauszuarbeiten, wurden vor dem Versuch 6—8 Tage verdunkelte bzw. belichtete Pflanzen mit Formaldehydlösung versehen und die Abnahme des Formaldehyds und die Kohlenhydratgehalte verfolgt. Einige Versuchsbeispiele sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14. Versuche mit vor dem Versuch verdunkelten bzw. belichteten Helodeasprossen.

Nr.	Dauer Std.	Versuchsmaterial	CH_2O-Konz. in Proz.	CH_2O-Verbr. in mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH Proz. des End-Tr.-gewichts	Gesamt-KH Proz. des Anf.-Tr.-gewichts
1	48	5 g Dunkelpflanzen mit CH_2O	0,016	16,2	475,0	67,1	14,1	13,5
		5 g Dunkelpflanzen ohne CH_2O	—	—	494,5	63,3	12,8	12,6
		5 g Dunkelpflanzen gleich getr.	—	—	502,5	70,4	14,0	14,0
		5 g Lichtpflanzen mit CH_2O	0,016	4,4	583,2	96,8	16,6	16,5
		5 g Lichtpflanzen ohne CH_2O	—		578,8	89,8	15,6	15,3
		5 g Lichtpflanzen gleich getr.	—		585,2	109,7	18,7	18,7
2	30	4 g Dunkelpflanzen mit CH_2O	0,006	12,1				
		4 g Dunkelpflanzen mit CH_2O	0,006	12,5				
		4 g Dunkelpflanzen mit CH_2O	0,006	13,5				
		4 g Lichtpflanzen mit CH_2O	0,006	4,6				
		4 g Lichtpflanzen mit CH_2O	0,006	4,4				
		4 g Lichtpflanzen mit CH_2O	0,006	4,7				

Es zeigt sich, daß die vor dem Versuch längere Zeit verdunkelten Pflanzen 3—4 mal soviel Formaldehyd verschwinden lassen, als die vor dem Versuch belichteten Pflanzen. Da die Formaldehydpflanzen keine Kohlenhydratanreicherung gegenüber dem Anfangsgehalt aufweisen, ist diese größere Abnahme bei den vorher verdunkelten Pflanzen nicht mit einem größeren Bedarf an Formaldehyd zwecks Kondensation infolge des geringen Kohlenhydratgehalts zu erklären.

Die Tabelle 15 gibt eine Zusammenstellung der Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Verdunkelungsdauer der Pflanzen vor dem Versuch aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial.

Tabelle 15. Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Verdunkelungsdauer vor dem Versuch.

CH_2O-Konzentration in Prozenten	Verdunkelungsdauer vor dem Versuch	CH_2O-Abnahme in mg pro Tag u. 4 g Frischgew.
0,016	4 Tage bei 20°	0,6
0,016	6 „ „ 20°	2,1
0,006	7 „ „ 20°	1,6
0,006	8 „ „ 20°	1,7
0,006	10 „ „ 20°	2,3
0,006	17 „ „ 20°	3,2
0,006	2 „ „ 30°	4,0
0,006	3 „ „ 35°	4,1

Aus der Tabelle geht hervor, daß der jeweilige Lebenszustand der Pflanzen für die Formaldehydabnahme von Bedeutung ist: die Formaldehydabnahme steigt mit zunehmender Verdunkelungsdauer der Pflanzen vor dem Versuch. Vermutlich wird der Formaldehyd von der Pflanze zerstört, wie dies schon Fincke (1913) feststellte. Er konnte in frischen Rhabarberblattbrei den zugesetzten Formaldehyd nach einigen Stunden im Destillat nicht mehr nachweisen. Auch lebende Blätter, mit ihren Stielen in Formaldehydlösung gestellt, zerstören den Formaldehyd.

Nach den vorliegenden Versuchen kann die intakte lebende Pflanze den Formaldehyd auch in der Außenlösung zerstören.

Willstätter und Stoll schreiben in »Assimilation der Kohlensäure«: »Wird von außen den Pflanzen Formaldehyd geboten, so ist seine Entgiftung durch Oxydation anzunehmen.«

Später mitzuteilende Versuche an Chlorella machen wahrscheinlich, daß der Formaldehyd von den Oxydasen zu Säure, vermutlich zu Ameisensäure, oxydiert wird. Es gelang leider wegen methodischer Schwierigkeiten nicht, Ameisensäure neben größeren Formaldehydmengen in den Versuchslösungen einwandfrei nachzuweisen. Auch ein Saurerwerden der Lösungen durch Ameisensäurebildung war durch Messen des p_H-Wertes der Versuchslösungen vor und nach den Versuchen nicht festzustellen.

Ergebnis der Formaldehyd»ernährungs«versuche mit Helodea.

Die von früheren Autoren gefundene Kohlenhydratanreicherung in Helodeasprossen, denen Formaldehyd im Dunkeln geboten wurde, konnte trotz verschiedenster Versuchsanordnungen nicht bestätigt werden. Der höhere Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen gegenüber den ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen ist mit Atmungssistierung infolge der starken Giftwirkung des Formaldehyds zu erklären.

Die nur bei wenigen Versuchen gefundene Kohlenhydratanreicherung in Prozenten des Endtrockengewichts über den Anfangsgehalt hinaus fällt bei Berechnung des Prozentgehalts, bezogen auf das Anfangstrockengewicht, fort. Dieses muß als Bezugsgröße gewählt werden, da sich das Trockengewicht der Formaldehydpflanzen während des Versuchs infolge Exosmose stark verringert.

Es ist somit wahrscheinlich, daß die von anderen Autoren gefundene Kohlenhydratanreicherung auf Benutzung einer falschen Bezugsgröße (Endtrockengewicht statt Anfangstrockengewicht) beruht.

Obwohl keine Kohlenhydratzunahme gefunden wurde, verschwand ein Teil des zugegebenen Formaldehyds aus den mit Pflanzen beschickten Versuchslösungen (weiteres siehe später).

B. Versuchspflanze: Chlorella.

Sommer und Bishop (1932) geben an, daß sie auf optischem Wege mit einer elektromagnetischen Methode in assimilierenden Chlorellen kleine Mengen Formaldehyd feststellen konnten. Eine Bestätigung dieses Befundes von anderer Seite

fehlt bisher. Falls der gefundene Formaldehyd tatsächlich beim Assimilationsvorgang entsteht, müßten Ernährungsversuche mit Formaldehyd im Dunkeln bei Chlorellen eine Kohlenhydratsteigerung ergeben.

1. Versuche mit frischen Chlorellen.

Die Chlorellen wurden von der Kulturlösung abzentrifugiert, mit frischer Nährlösung und Formaldehyd versehen, als dichte Suspension (450 ccm) in gasdichte Pulverschliff-Flaschen gefüllt und im Dunkeln während der Versuchsdauer leicht geschüttelt, um ein Absetzen zu vermeiden.

Zur Bestimmung des Anfangsgehalts an Kohlenhydraten wurde ein Teil der Chlorellen gleich zu Beginn der Versuche abzentrifugiert und bei 100° im vorgeheizten Trockenschrank getrocknet. Neben den mit Formaldehyd versehenen Chlorellen wurden zur Bestimmung des Kohlenhydratverlustes durch Atmung auch Portionen ohne Formaldehyd gehalten. Der Formaldehydgehalt wurde am Anfang und am Schluß der Versuche nach Abzentrifugieren der Chlorellen in einem Teil der Lösung nach der oben beschriebenen Methode bestimmt. Einige Versuchsbeispiele sind in Tabelle 16 angeführt.

Als Bezugsgröße zur Berechnung des Kohlenhydratgehalts in Prozenten ist wieder das Anfangstrockengewicht zu wählen, da bei Formaldehydkonzentrationen von 0,003 % an schon bei einer Versuchsdauer von 2 Tagen eine merkbare Abnahme des Trockengewichts bei Formaldehydpflanzen stattfindet. Bei sehr niedrigen Formaldehydkonzentrationen (0,001 %) wird die Atmung der Chlorellen gemäß den mit der manometrischen Methode erhaltenen Ergebnissen (Tab. 5) stimuliert; daher sind die Kohlenhydratwerte der Formaldehydpflanzen niedriger als die der ohne Formaldehyd gehaltenen Chlorellen. Das Trockengewicht nimmt in diesen Versuchen noch nicht ab. Bei höheren Konzentrationen macht sich die Schädigung der Pflanzen durch den Formaldehyd bemerkbar: die Kohlenhydratwerte der Formaldehydpflanzen sind höher als die der nicht mit Formaldehyd gehaltenen Pflanzen infolge Atmungssistierung (Vers. 2—6). Bei der Formaldehydkonzentration von 0,025 % (der optimalen Konzentration Sabalitschkas für Helodea) waren die Chlorellen nach dem Ver-

Tabelle 16. Fütterung von Chlorellen mit Formaldehyd.

Nr.	Dauer Std.	CH_2O-Konz. in Proz.	CH_2O-Verbrauch in mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH Proz. des End-Tr.-gewichts	Gesamt-KH Mittel	Gesamt-KH Proz. des Anf.-Tr.-gewichts	CH_2O-Verbr. in mg pro 100 mg Trockengewicht und 24 Stunden Versuchszeit
1	48	0,001	35,0	139,8	8,8	6,3			
			33,0	136,4	9,2	6,8	6,5	6,5	10,9
			30,0	132,4	8,5	6,4			
			ohne CH_2O	133,6	11,5	8,6	8,6	8,2	—
			gleich getr.	138,6	14,2	10,3	10,3	10,3	—
2	24	0,002	7,4	90,4	9,7	10,7	10,7	10,6	8,1
			ohne CH_2O	93,0	9,5	10,2	10,2	10,4	
			gleich getr.	91,0	10,8	11,9	11,9	11,9	
3	48	0,003	8,6	156,4	21,8	13,9	14,0	12,6	3,0
			9,1	163,4	23,0	14,1			
			ohne CH_2O	164,7	19,2	11,7	11,8	11,0	—
			,, ,,	166,8	19,8	11,9			
			gleich getr.	177,4	30,0	16,9	16,7	16,7	—
			,, ,,	176,0	29,0	16,5			
4	48	0,005	12,4	141,4	17,0	12,0	12,0	11,1	4,6
			ohne CH_2O	150,8	16,3	10,8	10,8	10,7	
			gleich getr.	152,0	19,6	12,9	12,9	12,9	
5	72	0,006	11,7	68,0	7,4	10,9	10,6	9,3	5,0
			12,3	74,2	7,6	10,3			
			ohne CH_2O	78,0	6,8	8,7	9,0	8,8	—
			,, ,,	80,8	7,5	9,3			
			gleich getr.	84,2	9,5	11,2	11,5	11,5	—
			,, ,,	76,6	9,0	11,8			
6	93	0,025	19,2	294,6	51,6	17,5	17,6	16,0	1,7
			19,8	303,6	53,5	17,6			
			ohne CH_2O	305,1	37,1	12,5	12,6	11,8	—
			,, ,,	311,0	39,5	12,7			
			gleich getr.	323,7	57,9	17,9	17,9	17,9	—

such völlig tot, wobei der Kohlenhydratgehalt nur wenig geringer war als der Anfangsgehalt; somit trat der Tod wohl rasch ein.

Die mit den verschiedensten Formaldehydkonzentrationen ausgeführten Versuche ergaben also in keinem Falle eine Kohlenhydratanreicherung in den Chlorellen über den Anfangsgehalt hinaus. Wie bei Helodea verschwand auch bei Chlorella ein Teil des gebotenen Formaldehyds aus den Lösungen und zwar nimmt der Formaldehydgehalt in Milligramm pro 100 mg Trockengewicht und 24 Stunden Versuchsdauer stärker ab bei niedrigeren

Formaldehydkonzentrationen als bei den höheren (vgl. Tab. 16, letzte Spalte). Da der Formaldehyd nicht zu Kohlenhydraten kondensiert wird, muß seine Zerstörung angenommen werden.

2. Das Wesen der Formaldehydabnahme.

a) Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Pflanzenmenge.

Um nachzuweisen, daß die Formaldehydabnahme in der Lösung von den Chlorellen verursacht wird, wurden verschiedene Chlorellenmengen in formaldehydhaltiges Leitungswasser gegeben. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie oben beschrieben. Der Formaldehydgehalt der Lösung wurde am Anfang und am Schluß der Versuche bestimmt. Tabelle 17 zeigt die Formaldehydabnahme nach 24 Stunden Versuchsdauer im Dunkeln bei 0,006 % Formaldehydgehalt der Lösung.

Tabelle 17. Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Pflanzenmenge.

Chlorellen mg	Formaldehydverbrauch mg	Formaldehydverbrauch Mittel, abz. Kontrolle	Relative Abnahme
100	37,2	37,1	110
100	37,6		
40	14,3	13,9	43
40	14,1		
10	3,3	3,2	10
10	3,7		
Kontrolle ohne Chlor.	0,3	—	—

Die Tabelle zeigt, daß sich die Formaldehydabnahme den jeweiligen Pflanzenmengen proportional verhält. Damit ist zunächst bewiesen, daß die Formaldehydabnahme tatsächlich von den Chlorellen bewirkt wird.

b) Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.

Schon aus den in Tabelle 16 in der letzten Spalte angeführte Zahlen geht hervor, daß die Abnahme des Formaldehyds in den mit Chlorellen beschickten Kolben verschieden stark ist bei den verschiedenen Konzentrationen.

Zur weiteren Prüfung dieser Erscheinung wurde eine Versuchsreihe mit gleichen Chlorellenmengen (80 bzw. 200 mg) in verschiedenen Formaldehydkonzentrationen im Dunkeln angesetzt und die Abnahme des Formaldehyds aus den Lösungen durch Bestimmung des Formaldehydgehalts vor und nach den Versuchen bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Abb. 4.

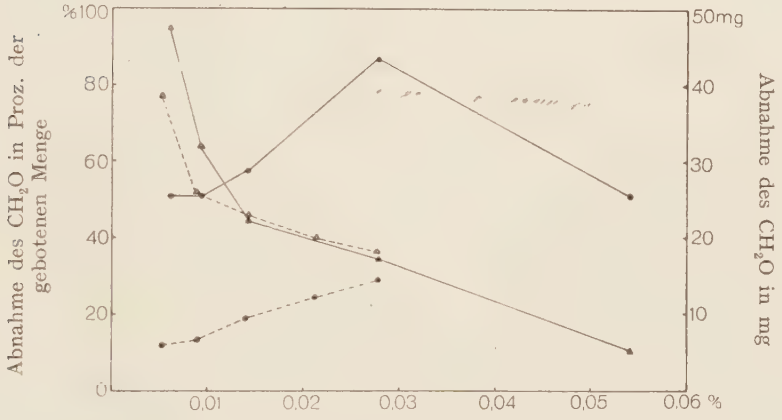

Abb. 4.

Formaldehydabnahme in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.

CH_2O in der Versuchslösung

– – – – Versuch 1: je 80 mg Chlorellen, 48 Stunden Versuchsdauer.

Versuch 2: je 200 mg Chlorellen, 72 Stunden Versuchsdauer.

△△△△ Abnahme des CH_2O in Prozenten.

· · · · Absolute Abnahme.

Aus den angeführten Kurven geht deutlich hervor, daß der Formaldehydverbrauch in Prozenten der insgesamt den Chlorellen gebotenen Formaldehydmengen mit zunehmender Formaldehydkonzentration sehr stark abnimmt.

Die absolute Abnahme des Formaldehyds in Milligramm dagegen steigt zunächst mit zunehmender Formaldehydkonzentration an, offenbar infolge einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration des umzusetzenden Stoffes. Erst bei der Konzentration von 0,028% setzt auch

in dem absoluten Verbrauch des Formaldehyds eine starke Hemmung ein, infolge Schädigung der Fermente durch zu hohe Substratkonzentration.

c) Versuche mit frischen und erhitzten Chlorellen.

Mit diesen Versuchen sollte festgestellt werden, ob die Formaldehydabnahme aus den Lösungen von dem lebenden Zustand der Chlorellen abhängig ist. Es wurden mehrere Chlorellenportionen eine halbe Stunde im Sieden, bzw. 3 Stunden bei 35—40° gehalten. Nach dem Erkalten wurden die so vorbehandelten Suspensionen mit Formaldehyd versetzt, in die Versuchsgefäße gegeben und bei Zimmertemperatur dunkel gehalten. Zum Vergleich wurden daneben auch mit Formaldehyd versetzte frische Chlorellen gehalten. Einige Beispiele bringt Tabelle 18.

Tabelle 18. Fütterung von frischen und erhitzten Chlorellen mit Formaldehyd.

Dauer Std.	CH_2O-Konz. in Proz.	Versuchsmaterial	CH_2O-Verbrauch mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % des Endtrockengewichts	Gesamt-KH % des Anfangstrockengewichts
48	0,006	frische Chlorellen mit CH_2O	12,4	126,4	13,8	10,9	9,9
		frische Chlorellen ohne CH_2O	—	131,6	13,0	9,9	9,3
		frische Chlorellen gleich getr.	—	138,6	18,6	13,4	13,4
		abgetötet bei 98°, ½ Std. mit CH_2O	0,0	99,2	13,6	13,8	11,6
		abgetötet bei 98°, ½ Std. ohne CH_2O	—	109,8	14,8	13,5	12,6
		abgetötet bei 98°, ½ Std. gleich getr.	—	117,2	15,8	13,4	13,4
24	0,006	frische Chlorellen mit CH_2O	34,7	je 300 mg Trockengewicht			
		frische Chlorellen ,, ,,	34,2				
		abgetötet bei 40°, 3 Std. ,, ,,	33,1				
		abgetötet bei 98°, ½ Std. ,, ,,	0,0				

Es ergibt sich, daß ein gleichgroßer Teil des Formaldehyds aus den mit frischen und bei 40° erhitzten Chlorellen beschickten Kolben verschwindet, während nach Behandlung mit Siedetemperatur der zugesetzte Formaldehyd nicht abnimmt. Dieses

Ergebnis entspricht völlig dem bei den Helodea-Versuchen erhaltenen.

d) Das Verhalten der Versuchslösungen nach Entfernen der Chlorellen.

Nach Abbruch des Versuchs enthielt die durch Abzentrifugieren von den Chlorellen befreite Lösung meistens noch einen Teil des zugegebenen Formaldehyds, und es zeigte sich, daß nach 1—2tägigem Stehen dieser Lösung in geschlossenen Gefäßen der Formaldehyd verschwand.

Es wurde daher nach den Formaldehydversuchen die von den Chlorellen durch scharfes mehrfaches Zentrifugieren befreiten Versuchslösungen von neuem mit Formaldehyd versetzt. Der Gehalt an Formaldehyd wurde titrimetrisch bestimmt, die Lösung in geschlossenen Flaschen dunkel gestellt und nach 2 Tagen der Formaldehydgehalt wiederum festgestellt. Es zeigt sich, daß auch aus diesen Lösungen der neu zugegebene Formaldehyd teilweise verschwindet, in größeren Mengen jedoch nur aus solchen Lösungen, in denen vorher längere Zeit Chlorellen enthalten waren. In Nährlösung, die nicht mit Chlorellen in Berührung kam, blieb der Formaldehydgehalt konstant.

Die Versuchsanordnung wurde nun mehrfach variiert. Zunächst wurden frische und zuvor eine halbe Stunde zum Sieden erhitzte Versuchslösungen neben unbeimpfter frischer Nährlösung als Kontrollösung mit Formaldehyd versehen und die Formaldehydabnahme verfolgt. Tabelle 19 bringt einige Versuche. Hierin wird unter »Versuchslösung« die von den Chlorellen befreite Lösung eines Formaldehydversuches verstanden. Die »Kontrollösung« ist formaldehydhaltige frische Nährlösung, die nicht mit den Chlorellen in Berührung kam.

Es zeigt sich, daß nur aus den frischen Versuchslösungen Formaldehyd verschwindet, während er in den zum Sieden erhitzten Lösungen ebenso wie in den Kontrollösungen erhalten bleibt.

In weiteren Versuchen wurde mit Lösungen gearbeitet, die nach dem Abzentrifugieren der Chlorellen mehrfach ultrafiltriert worden waren (Membranfilter grob und mittel), wodurch die

Tabelle 19.

Die Abnahme des Formaldehyds aus Versuchslösungen ohne Chlorellen.

Nr.	Dauer Std.	Art der Lösung	CH_2O-Gehalt vor dem Versuch mg	CH_2O-Gehalt nach dem Versuch mg	CH_2O-Abnahme mg abz. Kontrolle	CH_2O-Abnahme % der gebotenen Mengeabz Kontrolle
1	48	Kontrollösung + CH_2O	25,3	23,9	—	—
		Versuchslösung frisch + ,,	26,2	19,0	5,8	22,1
		Versuchslösung frisch + ,,	25,8	18,8	5,6	21,7
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	23,9	22,3	0,2	0,8
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	25,3	23,8	0,1	0,4
2	48	Kontrollösung + CH_2O	30,4	28,9	—	—
		Versuchslösung frisch + ,,	29,6	21,3	6,8	23,0
		Versuchslösung frisch + ,,	28,9	20,8	6,6	22,5
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	26,7	25,1	0,2	0,7
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	27,9	26,5	—	—
3	62	Kontrollösung + CH_2O	29,4	27,7	—	—
		Versuchslösung frisch + ,,	28,9	17,9	9,3	32,2
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	25,4	23,9	—	—
4	72	Kontrollösung + CH_2O	28,7	27,3	—	—
		Versuchslösung frisch + ,,	29,3	20,3	7,6	25,9
		Versuchslösung frisch + ,,	28,9	19,2	8,3	28,7
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	29,1	27,5	0,2	0,7
		Vers.-Lösg. z. Sied. erh. + ,,	27,5	26,0	0,1	0,4

Anwesenheit auch von geringsten Mengen Chlorellen oder Bakterien ausgeschlossen wurde, um den Einwand zu entkräften, daß vielleicht durch Zentrifugieren die Chlorellen noch nicht restlos aus der Lösung entfernt worden waren. Bei diesen Versuchen trat eine Formaldehydabnahme in gleicher Weise auf, wie auch Tabelle 20 weiter unten zeigt. Es bestand auf jeden Fall eine Abnahme des Formaldehyds unabhängig von der Anwesenheit der Chlorellen, aber nur in Lösungen, in denen vorher Chlorellen gehalten worden waren.

Zur Prüfung der oben ausgesprochenen Vermutung, daß der Formaldehyd oxydiert wird, wurde in den folgenden Versuchen die Formaldehydabnahme in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartiärdruck untersucht.

Um den Sauerstoffgehalt der zellfreien, filtrierten Lösung zu verringern, wurden Teilportionen einer und derselben Lösung bei 34° durch Evakuieren möglichst gasfrei gemacht, worauf noch 2 Stunden ein von Sauerstoff befreiter Stickstoffstrom

durchgeleitet wurde. Durch andere Teile der Lösung wurde zwecks Sättigung mit Sauerstoff 2 Stunden ein Sauerstoffstrom geleitet, während durch einen dritten Teil ein Luftstrom gesaugt wurde. Neben den Versuchslösungen wurden jeweils in gleicher Weise vorbehandelte Kontrollen (frische Nährlösung) und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzte Filtrate mit Formaldehyd versetzt und 2—3 Tage im Dunkeln gehalten. Als Versuchsgefäße dienten H e s s e kolben mit gut abgedichteten Hähnen. Es wurde möglichst steril gearbeitet. Eine nach Abbruch der Versuche ausgeführte Prüfung auf Bakterien verlief negativ; d. h. es wurde nach Zusatz von Versuchslösung zu steriler Nährlösung (3% Traubenzucker, $^1/_2$% Pepton, schwach alkalisch) keine Bakterienentwicklung festgestellt, während in den mit Bakterien beimpften Kontrollen üppiges Wachstum einsetzte. Nach Impfung der mit Versuchslösung versetzten Nährlösungen mit Bakterien trat auch in diesen Bakterienwachstum auf. Das Ergebnis eines Versuches von 7ostündiger Dauer mit je 200 ccm Lösung ist in Tabelle 20 angeführt.

Tabelle 20.

Abhängigkeit der Formaldehydabnahme vom Sauerstoffgehalt der Lösung.

Art der Lösung		Gas	CH_2O vor dem Versuch mg	CH_2O nach dem Versuch mg	Differenz in mg abzgl. Kontrolle	CH_2O-Abnahme in % der gebotenen Menge
Kontrolle	$-CH_2O$	N_2	34,2	33,3	—	—
Filtrat frisch	+ ,,	,,	40,3	37,1	2,3	5,6
Filtrat frisch	+ ,,	,,	39,9	36,8	2,2	
Filtr. ½ Std. z. Sied. erh.	+ ,,	,,	41,3	40,7	0,0	0
Kontrolle	$+CH_2O$	Luft	33,6	32,9	—	—
Filtrat frisch	+ ,,	,,	39,8	28,5	10,6	25,3
Filtrat frisch	+ ,,	,,	40,2	30,6	9,6	
Filtr. ½ Std. z. Sied. erh.	+ ,,	,,	40,5	39,6	0,0	0
Kontrolle	$+CH_2O$	O_2	30,6	29,8	—	—
Filtrat frisch	+ ,,	,,	38,7	16,5	22,2	58,3
Filtrat frisch	+ ,,	,,	40,2	16,4	23,8	
Filtr. ½ Std. z. Sied. erh.	+ ,,	,,	40,5	39,6	0,1	0,2

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Formaldehydabnahme mit steigendem Sauerstoffgehalt der Lösung zunimmt.

In den neben den Filtraten gehaltenen Kontrollen, die nicht mit Chlorellen in Berührung gekommen waren, und den zum Sieden erhitzten Filtraten bleibt der Formaldehyd fast quantitativ erhalten.

Somit ist die in den weiter oben beschriebenen Formaldehyd-»ernährungs«versuchen gefundene Formaldehydabnahme auf fermentative Oxydation zurückzuführen.

Ergebnis der Versuche mit Chlorellen.

Auch in Versuchen mit Chlorellen, denen im Dunkeln Formaldehyd in der Nährlösung geboten wurde, gelang es nicht, eine Kohlenhydratanreicherung über den Anfangsgehalt der Pflanzen hinaus zu erzielen. Die trotzdem erfolgende Formaldehydabnahme war abhängig von der Formaldehydkonzentration in der Weise, daß die Abnahme des Formaldehyds mit steigenden Konzentrationen geringer wurde. Da eine Abnahme des Formaldehyds auch in Versuchen mit zuvor auf 40^0 erhitzter Chlorellensuspension erfolgte, nicht aber nach Erhitzen auf Siedetemperatur, ist die Abnahme des Formaldehyds auf Fermentwirkung zurückzuführen.

Da der Formaldehyd auch aus Versuchslösungen verschwindet, in denen vorher Chlorellen gehalten worden waren, aber durch Zentrifugieren und Ultrafiltrieren entfernt wurden, ist eine Abscheidung von Fermenten in die Lösung anzunehmen.

Die Formaldehydabnahme steigt mit dem Sauerstoffgehalt der Lösung stark an. Somit wird der Formaldehyd oxydativ zerstört.

C. Versuchspflanze: Tropaeolum majus.

Um auch das Verhalten einer Landpflanze bei Formaldehydfütterung festzustellen, wurden Versuche mit der von anderen Autoren dazu benutzten Tropaeolum majus angestellt.

1. Versuche mit frischen, intakten Blättern.

Die Versuche wurden mit ausgesuchten intakten Blättern von Freilandpflanzen angestellt, die einen Tag vorher zur Ver-

ringerung des Stärkegehalts verdunkelt wurden. Es wurde mit verschiedenen Versuchsanordnungen gearbeitet.

a) Die Blätter wurden mit 5 cm langen Stielen in die Formaldehydnährlösung gestellt. Als Behälter dienten kleine, 400 ccm fassende, weite Glasgefäße, die mit durchbohrten Pappscheiben abgedeckt waren, durch die die Blattstiele in die Lösung tauchten. Die Blattspreiten kamen auf diese Weise nicht mit Formaldehyd in Berührung.

Bei Versuchen mit sehr geringen Formaldehydkonzentrationen wurde die Lösung täglich erneuert. Eine eventuelle Abnahme des Formaldehyds wurde bei diesen Versuchen nicht bestimmt. Bei höheren Formaldehydkonzentrationen wurde die Lösung während der Versuchsdauer nicht erneuert. Der Gehalt an Formaldehyd wurde am Anfang und am Schluß der Versuche bestimmt. Alle Versuche fanden im Dunkeln bei 20° statt. In Tabelle 21 sind zwei Versuche angeführt.

Tabelle 21. Formaldehydfütterung von Tropaeolumblättern.

Nr.	Dauer Std.	CH_2O-Konzentration in Proz.	CH_2O-Verbrauch mg	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % des Endtrockengewichts	Gesamt-KH % des Anfangstrockengewichts	Vergilbungsareal in % der Blattfläche
1	120	gleich getr.	—	1351,4	236,5	17,5	17,5	—
		0,00	—	1136,0	103,6	9,1	7,6	70
		0,01	2,5	1104,4	137,2	12,4	10,1	50
		0,02	3,5	1089,1	140,8	12,9	10,4	40
		0,03	2,6	1063,4	180,4	16,9	13,4	30
2	160	gleich getr.	—	653,0	90,1	13,8	13,8	—
		0,000	—	617,5	50,0	8,1	7,6	stark verg.
		0,001	nicht bestimmt	551,4	44,1	8,0	6,7	„ „
		0,002		552,4	44,2	8,0	6,8	„ „
		0,004		505,8	47,6	9,2	7,2	weniger vergilbt
		0,010		498,8	48,5	9,7	7,8	

Die auf das Anfangstrockengewicht berechneten Kohlenhydratwerte bei den verschiedenen Formaldehydkonzentrationen zeigen bei Versuch 2 der Tabelle 21 keine großen Unterschiede gegenüber dem Kohlenhydratgehalt der ohne Formaldehyd gehaltenen Blätter, während bei Helodea der Kohlenhydratgehalt der Formaldehydpflanzen höher als der der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen, aber geringer als der Anfangsgehalt war.

Wahrscheinlich ist bei den Versuchen mit Tropaeolum die Konzentration des Formaldehyds, die auf die Blattspreiten wirkt, viel geringer als die den Blattstielen gebotene Konzentration, so daß noch keine Beeinflussung des Kohlenhydratwertes möglich ist im Gegensatz zu den Versuchen mit höheren Konzentrationen. Der geringe Kohlenhydratgehalt der mit niedrigen Konzentrationen gehaltenen Blätter ist dann leicht zu erklären: die Atmung der Blätter wird von den zu ihnen gelangenden Formaldehydmengen noch nicht gehemmt, sondern bei der niedrigsten Konzentration sogar etwas gesteigert gegenüber den ohne Formaldehyd gehaltenen Blättern. Eine Schädigung der Blätter auch bei diesen niedrigen Formaldehydkonzentrationen zeigt die Trockengewichtsabnahme an. Bei Konzentrationen von 0,01% an aufwärts macht sich die Schädigung auch am Kohlenhydratgehalt bemerkbar. Er ist in den Formaldehydpflanzen durchweg höher als in den nicht mit Formaldehyd versetzten Blättern infolge Atmungssistierung. Der Anfangsgehalt der Blätter an Kohlenhydraten wird in keinem Falle überschritten (Versuch 1). Eine Kondensation des Formaldehyds zu Kohlenhydraten in Tropaeolum-Blättern ist also bei dieser Versuchsanordnung nicht zu erreichen.

Eine Bestätigung der vorgetragenen Erklärung ergibt sich aus der Vergilbungserscheinung (Tab. 21) unter Zugrundelegung der Untersuchung von Michael (1935). Tropaeolum-Blätter vergilben bekanntlich sehr rasch im Dunkeln, und Michael konnte feststellen, daß der gesamte Vergilbungsprozeß offenbar eine Funktion eines vorwiegenden oxydativen Eiweißabbaues darstellt. Denn sowohl Eiweißabbau als Chlorophyllschwund gingen in einem Gasgemisch von 7% Sauerstoff bedeutend langsamer als in Luft vor sich. Ganz analog hierzu sind im vorliegenden Fall offenbar Eiweißabbau und Vergilbung durch stärkere Formaldehydkonzentrationen gehemmt. Bei Helodea waren die Verhältnisse im Grundsatz dieselben. Wenn also andere Forscher das gute Aussehen ihrer Blätter bei Formaldehydgegenwart letzten Endes als Folge der Ernährung mit Formaldehyd als Kohlenstoffquelle betrachten, so ist dies irrig. Im Gegenteil werden die vital gesteuerten Abbauvorgänge im Dunkeln durch Formaldehyd gehemmt, und zwar schon bei Konzen-

trationen, wie sie von anderen Autoren als hinreichend für eine greifbare Kohlenhydratsynthese angesehen werden.

b) Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Tropaeolum-Blätter mit 1,5 cm langen Stielen in geschlossenen großen Petrischalen im Dunkeln auf Formaldehydlösung verschiedener Konzentration aufgelegt, so daß die Blattspreiten auch unmittelbar Formaldehyd erhielten. Tabelle 22 bringt einen Versuch als Beispiel. Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, konnte auch mit dieser Versuchsanordnung keine Kohlenhydratanreicherung erreicht werden. Der Kohlenhydratgehalt der Formaldehydblätter nach dem Versuch ist niedriger als der Anfangsgehalt und höher als der der nicht mit Formaldehyd versehenen Blätter infolge Atmungshemmung. Die Blätter waren nach den langen Versuchszeiten in Formaldehyd zwar noch grün, aber die Zellen waren tot. Die in die Lösung eingetauchten Stiele waren nach den Versuchen zusammengeschrumpft, von dem Formaldehyd also stark geschädigt.

Tabelle 22.

Tropaeolumblätter mit Stielen in Petrischalen auf Formaldehydlösungen.

Dauer Std.	CH_2O-Konzentration in Proz.	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % des Endtrockengewichts	Gesamt-KH % des Anfangstrockengewichts	Zustand der Blätter nach dem Versuch
200	gleich getr.	484,8	61,6	12,7	12,7	—
	0,000	377,2	36,2	9,6	6,3	stark vergilbt
	0,024	374,5	45,6	12,1	9,3	kaum vergilbt
	0,040	376,4	47,4	12,6	9,5	,, ,,

c) Weitere Versuche wurden mit stiellosen Blattstücken gemacht, die auf Formaldehydlösung in Petrischalen aufgelegt wurden und sich im Dunkeln mit der Lösung infiltrierten. Ein Versuchsbeispiel bringt Tabelle 23.

Die Blätter waren nach den Versuchen stark geschädigt; dies zeigte sich daran, daß die Versuchslösungen ansteigend mit der Formaldehydkonzentration sich durch Exosmose hellgelb bis dunkelgelb färbten. Das Trockengewicht nahm mit

Tabelle 23. Tropaeolumblattstücke auf Formaldehydlösungen.

Dauer Std.	CH_2O-Konzentration in Proz.	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH % des Endtrockengewichts	Gesamt-KH % des Anfangstrockengewichts	Vergilbungsareal in % der Blattfläche
96	gleich getr.	1027,0	109,9	10,7	10,7	—
	0,00	941,5	69,7	7,4	6,7	50
	0,04	905,0	70,5	7,8	6,8	30
	0,04	907,2	71,0	7,8	7,0	30
	1,00	829,4	86,0	10,4	8,3	0

steigenden Formaldehydkonzentrationen ab. Eine Kohlenhydratanreicherung durch Formaldehyd ist auch in diesen Versuchen nicht erzielt worden.

2. Versuche mit Blattbrei und Blattpulver.

Bodnár und Mitarbeiter hatten eine beträchtliche Zunahme an löslichen Zuckern nach Formaldehydzugabe (0,7proz. Lösung) zu frischem Blattbrei und auch zu getrocknetem (40°) Blattpulver von Tropaeolum majus nach 24—96-stündiger Versuchsdauer gefunden. Da eine Zuckerzunahme nicht erreicht wurde in dem durch Erhitzen auf höhere Temperatur inaktivierten Blattbrei und Blattpulver, schloß Bodnár auf enzymatische Kondensation des Formaldehyds im lebenden Material. Die Ergebnisse wurden mittels der von Bodnár angegebenen Versuchsanordnung nachgeprüft.

Die vom Stiel befreiten, auf einer Handwaage abgewogenen Tropaeolum-Blätter wurden im Mörser unter Zusatz von wenig destilliertem Wasser fein zerrieben. Einige Portionen wurden zur Abtötung der Blätter und Inaktivierung der Fermente zum Sieden erhitzt und noch eine Stunde in einen auf 100° erhitzten Trockenschrank gestellt. Außerdem wurden Blätter bei 35—40° und 100° getrocknet und zu Pulver zerrieben. Die so vorbehandelten Blattportionen wurden mit je 25 ccm destilliertem Wasser in Pulverschliff-Flaschen gefüllt und teilweise mit 5 bzw. 10 ccm einer 4proz. Formaldehydlösung versehen. Zu den ohne Formaldehyd gehaltenen Kontrollportionen wurden je 2 ccm Toluol gegeben. Zur Bestimmung des Anfangskohlenhydratgehaltes der Tropaeolum-Blätter wurden einige Portionen zu

Beginn der Versuche bei 100° getrocknet. Die geschlossenen Gefäße wurden 2—3 Tage dunkel gestellt und öfter geschüttelt. Danach wurde der Blattbrei in den Gefäßen bei 100° getrocknet und das Trockengewicht sowie der Kohlenhydratgehalt bestimmt. Der beim Versuch zugegebene Formaldehyd verdampfte beim Trocknen des Breies restlos (Kontrolle mit fuchsinschwefliger Säure und Salzsäure) und beeinflußte die Kohlenhydratbestimmung nicht. Trotzdem wurden noch zur Kontrolle Kohlenhydratbestimmungen mit der O s t schen Lösung, die von Formaldehyd nicht reduziert wird, ausgeführt; sie ergaben das Fehlen von Formaldehyd. Einige Versuche bringt Tabelle 24. Eine Trockengewichtsabnahme kann bei der angewandten Versuchsanordnung nicht bestimmt werden, da der gesamte Inhalt der Versuchsgefäße zur Trockne eingedampft werden mußte. Die Kohlenhydratwerte sind deshalb auf das Endtrockengewicht berechnet.

In Versuch 1 wurde frischer und bei 100° erhitzter Tropaeolum-Blattbrei mit Formaldehyd versehen. Der Kohlenhydratgehalt zeigt bei dem frischen Blattbrei keine Steigerung gegenüber den gleich getrockneten Portionen. Er liegt wie bei den Versuchen mit Helodea und Chlorella zwischen dem Anfangsgehalt und dem durch Veratmung niedrigeren Wert der ohne Formaldehyd gehaltenen Pflanzen. Der Kohlenhydratgehalt des abgetöteten Blattbreies stimmt mit dem Anfangsgehalt genau überein, da die Wirkung der kohlenhydratabbauenden Fermente wegfällt.

Im zweiten Versuch der Tabelle 24 war die Zugabe von Formaldehyd zu frischem und auf 100° erhitzten Blattbrei doppelt so groß wie bei Versuch 1. Der Kohlenhydratgehalt der frischen, der abgetöteten und der gleich zu Beginn des Versuches getrockneten Portionen stimmt überein. Die Fermente sind durch Erhitzen und hohe Formaldehydkonzentration restlos abgetötet. Die ohne Formaldehyd gehaltene Kontrollportion hat dagegen einen Teil der Kohlenhydrate im Dunkeln abgebaut.

Der dritte und vierte Versuch wurde mit zuvor bei verschiedenen Temperaturen getrocknetem Tropaeolum-Blattpulver ausgeführt. Der Kohlenhydratgehalt fällt von dem Anfangs-

Tabelle 24. Frischer und erhitzter Tropaeolumblattbrei mit Formaldehyd.

Nr.	Dauer Std.	Versuchsmaterial	CH_2O-Konz. i. Proz.	Trockengewicht mg	Gesamt-KH mg	Gesamt-KH Proz. des Trockengewichts
1	72	frisch mit CH_2O	0,6	733,9	43,3	5,9
		abgetötet b. 100°, 3 Std. „ „	0,6	730,6	65,0	8,9
		abgetötet b. 100°, 3 Std. „ „	0,6	736,4	68,0	9,2
		frisch ohne „	—	768,6	40,8	5,3
		gleich getrocknet —	—	763,2	70,4	9,2
2	92	frisch mit CH_2O	1,2	576,2	46,2	8,0
		getr. bei 100°, 3 Std. „ „	1,2	550,2	44,2	8,0
		frisch ohne „	—	565,0	29,8	5,2
		gleich getrocknet —	—	563,0	46,0	8,2
3	96	frisch mit CH_2O	0,6	1001,0	84,5	8,4
		getr. bei 35°, 3 Std. „ „	0,6	1022,0	100,1	9,8
		getr. bei 100°, 3 Std. „ „	0,6	1092,2	123,5	11,3
		getr. bei 100°, 3 Std. ohne „	—	1014,6	113,0	11,1
		frisch „ „	—	996,8	82,7	8,3
		gleich getrocknet —	—	1054,4	129,7	12,3
4	44	frisch mit CH_2O	0,6	828,4	81,2	9,8
		frisch ohne „	—	790,0	73,0	9,2
		getr. bei 40°, 3 Std. mit „	0,6	875,2	92,7	10,6
		getr. bei 40°, 3 Std. ohne „	—	824,6	76,7	9,3
		getr. bei 100°, 3 Std. mit „	0,6	890,3	91,9	10,3
		getr. bei 100°, 3 Std. ohne „	—	879,6	87,0	9,9
		gleich getrocknet —	—	900,6	96,4	10,7
5	48	frisch mit CH_2O	0,6	853,6	140,0	16,4
		frisch ohne „	—	847,4	137,3	16,2
		gleich getrocknet —	—	890,0	146,0	16,4
		getr. bei 50°, 3 Std. mit CH_2O	0,6	814,0	120,6	14,8
		getr. bei 50°, 3 Std. ohne „	—	856,8	128,5	15,0
		gleich getrocknet —	—	874,6	144,2	16,5
		frisch + Chloroform mit CH_2O	0,6	875,4	137,4	15,7
		frisch + Chloroform ohne „	—	852,4	85,3	10,0
		frisch + Toluol mit „	0,6	869,0	128,6	14,8
		frisch + Toluol ohne „	—	870,8	127,9	14,7

gehalt der gleich getrockneten Portion etwas ab in den bei 100° getrockneten, noch mehr, wegen der noch wirksamen Fermente, in den bei 40° getrockneten Blättern. Er ist noch geringer bei dem frischen, mit Formaldehyd versetzten Blattbrei und am geringsten in den ohne Formaldehyd gehaltenen Portionen. Im Versuch Nr. 5 sind neben frischen und getrockneten Portionen noch solche, die mit Chloroform bzw. Toluol und Formaldehyd versetzt wurden (frischer Brei) enthalten. Die Ergebnisse waren dieselben.

Es ist also keineswegs eine Kohlenhydratanreicherung in

dem frischen Blattbrei und dem bei 40° getrockneten Blattpulver gegenüber dem bei 100° getrockneten Portionen festzustellen. Der Kohlenhydratgehalt verhält sich gerade umgekehrt wie von Bodnár angegeben:

Die in den Versuchen erfolgte Änderung des Anfangskohlenhydratgehaltes ist nur abhängig von der Schädigung der Zellen durch Trocknen und Formaldehydzugabe. Eine Kohlenhydratanreicherung durch Formaldehyd findet nicht statt. Die von Bodnár erhaltenen Ergebnisse konnten also auch hier nicht, so wenig wie bei Helodea, bestätigt werden.

Der größte Teil der Zuckerzunahme erfolgte bei Bodnár in den ersten 24 Stunden. Da dieser nur den löslichen Zucker bestimmte, ist die von ihm gefundene Zunahme des löslichen Zuckers nach Formaldehydzugabe vielleicht auf verstärkte Hydrolyse am Anfang der Versuche zurückzuführen. Danach findet nur ganz geringe Erhöhung statt, vermutlich weil die Reserven des Pflanzenbreies an höheren Kohlenhydraten erschöpft und die abbauenden Fermente von den hohen Formaldehydkonzentrationen geschädigt worden sind. Würde die Zuckerzunahme auf Kondensation des gebotenen Formaldehyds beruhen, müßte eine gleichbleibende Zunahme über längere Zeit erfolgen, da die gebotenen Formaldehydmengen groß genug sind.

Die von Bodnár gefundene Zunahme von löslichen Zuckern in dem mit Formaldehyd behandelten Pflanzenbrei und Blattpulver ist also zwar durch Fermente bedingt, steht aber mit dem zugesetzten Formaldehyd in keinem Zusammenhang.

Die vorliegenden Versuche, bei denen der Gesamt kohlenhydratgehalt der Blätter bestimmt wurde, zeigen jedenfalls keine Zunahme in dem mit Formaldehyd versetzten Pflanzenbrei und Blattpulver gegenüber dem Anfangsgehalt an Kohlenhydraten.

Ergebnis der Versuche mit Tropaeolum majus.

In den Versuchen mit Tropaeolum-Blättern konnte wie bei den Versuchen mit Helodea und Chlorella, sowohl in frischem als auch in getrocknetem (40°) Material, keine Zunahme des Gesamtkohlenhydratgehaltes durch Formaldehydzugabe im Dunkeln erreicht werden.

Die von Bodnár in ähnlichen Versuchen erzielte beträchtliche Zunahme an löslichen Zuckern ist vielleicht auf Hydrolyse der vorhandenen Stärke zurückzuführen. Dabei ist die verstärkte Hydrolyse in Formaldehydblättern vielleicht mit einer Reizwirkung des Formaldehyds auf die Fermentaktivität in der ersten Versuchszeit zu erklären, die schließlich bei längerer Einwirkung des Formaldehyds in eine Schädigung übergeht.

V. Schlußbetrachtung.

Die mitgeteilten Befunde stehen mit allen Arbeiten in Widerspruch, in denen eine Formaldehydassimilation durch die grüne Pflanze auf dem Wege der Aldolkondensation zu beweisen versucht wurde, und erlauben auch, soweit Versuche mit lebenden Pflanzen in Frage kommen, die früheren positiven Befunde auf methodische Fehler zurückzuführen.

Diese beruhen einmal auf der Nichtbeachtung der schon von Treboux (1903) und Bokorny (1911) festgestellten hohen Giftigkeit des Formaldehyds, d. h. in ungenügender Kontrollierung der Vitalität der Versuchspflanzen, wie sie in der vorliegenden Arbeit durch Plasmolyse und vor allem durch Bestimmung des Gaswechsels ausgeübt wurde. Ein instruktiver Grenzfall liegt in der Tatsache, daß das Erhaltenbleiben des Chlorophylls in verdunkelten Tropaeolum-Blättern bei Formaldehydgegenwart nicht die Folge eines Ersatzes des Kohlendioxyds durch Formaldehyd im Sinne einer Sicherung der Ernährung darstellt, sondern lediglich eine Vergiftung ist mit dem Symptom einer Hemmung der Vergilbung, wie sie bei Tropaeolum-Blättern ohne Formaldehyd regelmäßig als Folge der Verdunkelung auftritt.

Zum zweiten besitzen die früher ermittelten Zunahmen von Kohlenhydraten oder Kohlenstoff nach Behandlung mit Formaldehyd keine Realität, da diese Steigerungen nur bei Bezugnahme auf das Endtrockengewicht der Pflanzen in Erscheinung treten und sich im vorliegenden als Folge einer durch die Formaldehydbehandlung bedingten Exosmose, bei der Nichtkohlenhydrate überwiegen bzw. als Folge einer zuckereinsparenden Atmungshemmung klarstellen ließen. Die Vermehrung fiel

fort bei Berechnung des Kohlenhydratgehaltes in Prozenten des Anfangstrockengewichts. Obwohl infolge der Schwierigkeit einer genauen Frischgewichtsbestimmung bei Helodea die Fehlergrenze der Einwage 5% des Trockengewichts (maximal) betrug, ist die z. B. bei einer Versuchsdauer von 5 Tagen in 0,006% Formaldehydnährlösung erfolgende Trockengewichtsabnahme von etwa 20% (vgl. Tab. 9) mit Sicherheit auf Einwirkung des Formaldehyds zu beziehen.

Die Atmungshemmung allein ist offensichtlich maßgebend für die Trockengewichtszunahme von Tropaeolum-Blättern in Formaldehydgas im Vergleich zu den Kontrollblättern.

Keine Erklärung kann für den negativen Ausfall der Versuche mit Blattbrei u. dgl. gegeben werden, wobei andere Autoren eine enzymatische Aldolkondensation sicherzustellen glaubten.

Andererseits konnte mit Sicherheit ein Verbrauch von Formaldehyd durch die lebende Pflanze nachgewiesen werden. Jedoch beruht dieser, in Bestätigung und weiterer Ausführung einer Vermutung von Fincke wie auch von Willstätter und Stoll auf enzymatischer Oxydation des Formaldehyds, so daß also von außen gebotener Formaldehyd sich weit eher in den Betriebsstoffwechsel als in den Baustoffwechsel einfügt. Es ist hierbei beachtenswert, daß die Formaldehydempfindlichkeit des oxydatischen Formaldehydschwunds der Größenordnung nach sich der Formaldehydempfindlichkeit der Atmung nähert, während die Photosynthese gegen Formaldehyd weit empfindlicher ist. In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß nach Wieland und Sonderhoff (1935) Hefe aus Ameisensäure im Vakuum elementaren Wasserstoff frei macht und daß nach Thunberg (1936) die Samen von Phaseolus eine Ameisensäure-dehydrogenase besitzen.

Trotz alledem fällt es vom chemischen Gesichtspunkt aus schwer, die Baeyersche Theorie der Aldolkondensation zu verlassen. In Modellversuchen wird immer wieder auf einfache, biologisch mögliche Weise eine Kondensation des Formaldehyds zu Zucker erzielt. Besonders sind die neueren Versuche von Schmalfuß (1927) und Kusin (1935) zu beachten. Sie fanden eine katalytische Wirkung von Monosen auf die Kondensation des Formaldehyds, die sie der Enolgruppierung in den

Monosen zuschreiben. Dies gilt ebenso für die von West und Ney (1936) gefundene Kondensation des Formaldehyds mit Hilfe von Ascorbinsäure, die in ihrer Dienolgruppe $\left(\begin{matrix}-C=C-\\ OH\ OH\end{matrix}\right)$ ein typisches Strukturglied besitzt und die in den Pflanzen weit verbreitet ist.

Und so soll auch auf Grund der vorliegenden Arbeit keineswegs das Auftreten der Formaldehydzwischenstufe bzw. einer energetisch gleichwertigen Substanz anderer, vielleicht labilerer Konfiguration bestritten werden, sondern lediglich betont werden, daß die über die Formaldehydassimilation vorliegenden Befunde einer Korrektur nach der negativen Seite bedürfen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. Kurt Noack in den Jahren 1934—1936 ausgeführt. Ihm möchte ich für die stetige Förderung und dafür, daß er mir Mittel seitens der deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung stellte, herzlich danken. Auch dem Assistenten, Herrn Dr. A. Pirson, möchte ich an dieser Stelle für seine Unterstützung, besonders bei den gasvolumetrischen Bestimmungen, danken.

Berlin-Dahlem, Pflanzenphysiologisches Institut der Universität Berlin, Februar 1937.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurde in quantitativen Versuchen durch Bestimmung von Atmung und Assimilation mit der manometrischen Methode eine starke Giftwirkung des Formaldehyds auf die Atmung und besonders auf die Assimilation von Helodea-Blättern und Chlorellen festgestellt.

2. Die Giftwirkung des Formaldehyds zeigt sich weiterhin in allen Versuchen im Trockengewichtsverlust, in Atmungssistierung und schließlich in gänzlichem Absterben der Pflanzen, und zwar schon in Konzentrationen, wie sie von anderen Autoren als Quelle einer Kohlenhydratanreicherung angesehen wurden.

3. Infolge der Trockengewichtsabnahme der Formaldehydpflanzen, die mit zunehmenden Formaldehydkonzentrationen

wächst, und auf Exosmose vorwiegend nicht zuckerartiger Bestandteile beruht, kann in manchen Fällen eine Kohlenhydratzunahme, ausgedrückt in Prozenten des Endtrockengewichts, über den Anfangswert vorgetäuscht werden. Die Bezugsgröße bei Berechnung der Kohlenhydratwerte in Prozenten muß daher das zu Beginn der Versuche am Vergleichsmaterial bestimmte Trockengewicht sein.

4. In Formaldehyd»ernährungs«versuchen mit frischen Helodea-Sprossen, Chlorellen und Tropaeolum im Dunkeln mit höheren und geringeren Formaldehydkonzentrationen konnte keine Kohlenhydratanreicherung über den Anfangswert hinaus erzielt werden. Es fand nur eine »Konservierung« der Kohlenhydrate der Formaldehydpflanzen infolge Atmungssistierung durch den Formaldehyd statt.

5. Die Atmungssistierung nimmt mit zunehmenden Formaldehydkonzentrationen zu, die Kohlenhydrate bleiben zum größten Teil erhalten.

6. Die von Bodnár angegebene enzymatische Kondensation des Formaldehyds zu Kohlenhydraten in Blattpulver (40°) und Blattbrei konnte mit keiner der Versuchspflanzen bestätigt werden.

7. Obwohl keine Formaldehydkondensation festgestellt werden konnte, nahm der Gehalt des Formaldehyds in den mit Pflanzen beschickten Lösungen während der Versuche in Abhängigkeit mit der Pflanzenmenge ab. Dieser Vorgang erwies sich bei Chlorella als sauerstoffabhängig und konnte auch in den von den Zellen befreiten Kulturlösungen festgestellt werden. Da er außerdem durch vorheriges Erhitzen auf 100° sistiert werden konnte, handelt es sich um eine enzymatische Oxydation des Formaldehyds.

Literaturverzeichnis.

Baker, S. M., Quantitative experiments on the effect of CH_2O on living plants. Ann. of bot. 1913. **27**, 411.

v. Baeyer, A., Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1870. **3**, 63.

Bodnár, J., Roth, L. E., und Bernauer, Cl., I. Über die experimentellen Beweise der Formaldehydassimilationshypothese. II. Die enzymatische Kondensation des Formaldehyds zu Zucker. Biochem. Zeitschr. 1927. **190,** 304.

—, Die enzymatische Kondensation des Formaldehyds zu Zucker. 2. Mitt. Ebenda. 1929. **201,** 281.

Bokorny, Th., Zur Frage der Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen. Chemikerzeitg. 1903. **27,** 525.

—, Ernährung von grünen Pflanzen mit Formaldehyd und formaldehydabspaltende Substanzen. Biochem. Zeitschr. 1911. **36,** 83.

—, Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Keimung der Pflanzensamen. Wachstumsförderung durch einige. Ebenda. 1913. **50,** 94.

Curtius, Th., und Franzen, H., Über das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1912. **45,** 1715.

Denny, F. E., Improvements in methods of determining starch in plant tissues. Contrib. fr. Boyce Thomson Inst. 1934. **6,** Nr. 2, 129.

Fincke, H., Über den Nachweis von Formaldehyd in Pflanzen. Biochem. Zeitschr. 1913. **52,** 214.

Godnew, T. N., und Korschenewski, S. K., Über die Assimilation des Formaldehyds durch die Blätter einiger Pflanzen. Planta. 1930. **12,** 184.

Grafe, V., und Vieser, E., Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigem Formaldehyd. Ber. d. dtsch. bot. Ges. 1909. **27,** 431.

—, Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigem Formaldehyd. 2. Mitt. Ebenda. 1911. **29,** 19.

—, Die biochemische Seite der Kohlensäureassimilation durch die grünen Pflanzen. Biochem. Zeitschr. 1911. **32,** 114.

Jakoby, M., Formaldehyd als Übergangsstufe zwischen der eigentlichen Assimilation und der Kohlehydratbildung in der Pflanze. Ebenda. 1920. **101,** 1. — 2. Mitt. Ebenda. 1922. **128,** 1.

Klein, G., und Werner, O., Formaldehyd als Zwischenprodukt der Kohlensäureassimilation. Ebenda. 1926. **168,** 361.

Kusin, A., Über die katalytische Wirkung von Monosen auf die Formaldehydkondensation. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1935. **68,** 619, 1494.

Michael, G., Über die Beziehungen zwischen Chlorophyll- und Eiweißabbau im vergilbenden Laubblatt von Tropaeolum. Zeitschr. f. Bot. 1935. **29,** 385.

Roberg, M., Ein Beitrag zur Stoffwechselphysiologie der grünen Pflanzen. Jahrb. f. wiss. Bot. 1930. **72.**

Sabalitschka, Th., Über die Fähigkeit von Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu polymerisieren. Ber. d. dtsch. pharm. Ges. Jahrg. 32. 1922. Heft 8.

—, Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden.

Sabalitschka, Th., und Riesenberg, H., Polymerisation des Formaldehyds durch Phaseolus multiflorus und Pelargonium zu höheren Kohlehydraten. Biochem. Zeitschr. 1924. **144,** 545.

—, —, Stört noch vorhandener Formaldehyd die Bestimmung von Zucker und Stärke nach Sabalitschka in den mit Formaldehyd behandelten Pflanzen? Ebenda. 1924. **144,** 551.

—, —, Verhalten und Nachweis von Formaldehyd in Pflanzen und Pflanzensubstanz. Ebenda. 1924. **145,** 373.

—, Einfluß des Formaldehyds auf die Funktion pflanzlicher Enzyme. Ebenda. 1924. **148,** 370.

—, und Weidling, H., Polymerisation des Formaldehyds durch Helodea canadensis zu höheren Kohlehydraten. Ebenda. 1926. **172,** 45.

—, Erhöhung des Kohlehydratgehaltes von Helodea canadensis durch Acetaldehyd. Ebenda. 1926. **176,** 210.

—, Über die Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden. Ebenda. 1928. **197,** 193.

Schmalfuß, H., und Congehl, M., Über den Einfluß von Monosen und von Magnesiumion auf die Zuckerbildung aus Formaldehyd. Ebenda. 1927. **185,** 70.

Sommer, A. L., Bishop, E. H., and Otto, J. G., Detection and estimation of formaldehyde within the cell of a green plant by the Allison apparatus. Plant Physiology. 1932. **8,** 568.

Thunberg, T., Über das Vorkommen einer kräftigen Ameisensäuredehydrogenase in Samen von Phaseolusarten. Skand. Arch. Physiol. 1936. **74,** 16.

Treboux, O., Einige stoffliche Einflüsse auf die Kohlensäureassimilation bei submersen Pflanzen. Flora. 1903. **92,** 49.

West, E., und Ney, L. F., Katalyse von Formaldehyd zu reduzierenden Zuckern durch Ascorbinsäure. Science. New York 1936. **84,** 294.

Wieland, H., und Sonderhoff, R., Der Abbau der Zitronensäure durch Hefe. Lieb. Ann. 1935. **520,** 150.

Willstätter, R., und Stoll, A., Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.

Lebenslauf.

Ich, Gertrud Paechnatz, wurde am 26. Juni 1914 als Tochter des jetzigen Reichsbahnsekretärs i. R. Wilhelm Paechnatz und seiner Ehefrau Ella, geb. Krumsieg, in Minden geboren.

An der Deutschen Oberschule in Berlin-Mariendorf bestand ich Ostern 1932 die Reifeprüfung und studierte dann Naturwissenschaften an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin und an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Dozenten: Diels, K. A. Hofmann, Kolkwitz, Nernst, Noack, Pilger, Schlenk und Weidenhagen.

Fürstl. priv. Hofbuchdruckerei (F. Mitzlaff) Rudolstadt